Autoionisierung und Prädissoziation im Wasserstoff-Molekülspektrum

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Hans-Otto Jünger

aus Hannover

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 1936

Tag der Promotion: 31. März 1937

Berlin 1937

N 6

Referenten:

Professor Dr. A. Wehnelt

Professor Dr. M. von Laue

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für Physik", Band 100, Heft 1/2

Verlag von Julius Springer in Berlin

Inhaltsverzeichnis

Erster Teil.

Seite

Die Autoionisierung im Term $3p\pi\,^1\Pi_u$ des H_2 und ihre Auswahlgesetze. Bestimmung der Ionisierungsenergie des H_2 80

Natur der neuen Zerfallsgrenze 82

Autoionisierung in $3p\pi\,^1\Pi_u$ des H_2 84

Bestimmung der Ionisierungsenergie des H_2 91

Vergleich mit früheren Bestimmungen der Ionisierungsenergie 93

Zweiter Teil.

Prädissoziation und Autoionisation in den Termfolgen des Wasserstoffspektrums 95

Die 4 Termgruppen im H_2 96

Terme mit Übergängen zu $2s\sigma\,^3\Sigma_g$ 97

Terme mit Übergängen zu $2p\pi\,^3\Pi_u$ 104

Terme mit Übergängen zu $s\sigma\,^1\Sigma_g^+$ 110

Terme mit Übergängen zu $2p\sigma\,^1\Sigma_u$ (und $2p\pi\,^1\Pi_u$) 111

Dritter Teil.

Die Bindungsfestigkeiten im H_2-Molekül. Vergleich der spektroskopischen mit den wellenmechanischen Ergebnissen 114

Teil I.

Die Autoionisierung im Term $3p\pi\ ^1\Pi_u$ des H_2 und ihre Auswahlgesetze.

Bestimmung der Ionisierungsenergie des H_2.

Im Absorptionsspektrum des H_2 treten bei 805 Å diffuse R- und P-Linien auf. Das Verhalten kann folgendermaßen beschrieben werden: Im Schwingungszustand $v' = 6$ des Terms $3\,p\pi\,^1\Pi_u$ sind die Rotationsniveaus $K'_d = 1$ und 2 scharf, dagegen sind $K'_d = 3$, 4 und 5 diffus; die Rotationsterme K'_c (der Q-Linien) sind sämtlich scharf. Durch Annahme einer Prädissoziation ist dieser Verlauf der Diffusität nicht zu deuten. Es ist hier der Prozeß der *Autoionisation*, ein Zerfall $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e$, der die Abkürzung der Lebensdauer der angeregten Terme und somit deren Diffusität bewirkt. 1. Aus dem energetischen Vergleich der Rotationsfolgen in H_2^* und in H_2^+; 2. aus der Anwendung der Erhaltungssätze auf die Symmetrieeigenschaften der Rotationsterme und 3. aus modellmäßigen Betrachtungen geht hervor, daß für diesen Zerfall die Auswahlregeln gelten: $\Delta K_d = \pm 1$; $\Delta K_c = 0$, und daß das $3\,p\pi$-Elektron als *ungerades* Elektron (bezogen auf H_2^+) abgespalten wird. Das bedeutet: bei der Autoionisierung liefert ein $\frac{para}{ortho}$-H_2^*-Molekül stets ein $\frac{para}{ortho}$-H_2^+-Ion. — Die *Ionisierungsenergie* J_{H_2} wird zu 124 429 ± 13 cm^{-1} bestimmt. Richardson und Davidson hatten 124 569 cm^{-1} durch Extrapolation aus angeregten Termen erhalten.

Aus Aufnahmen der Absorption des H_2 und D_2 im Gebiet von 1000 bis 600 Å sind bereits Ergebnisse abgeleitet worden, welche die Dissoziationswärme[1]) und die Einordnung des Hopfieldschen Absorptionssystems „D“[2]) betreffen. In der vorliegenden Arbeit wird eine eigenartige Unschärfe von Absorptionslinien des H_2 behandelt, die auf den Prozeß der „Autoionisierung“ $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e$ zurückgeführt wird. Die Analyse der Auswahlregeln für diesen strahlungslosen Übergang gestattet, einen neuen, genaueren Wert der Ionisierungsenergie des H_2 zu gewinnen.

Diese Unschärfe tritt bei 806 Å in der Teilbande $3\,p\pi\,^1\Pi_u$ ($v' = 6$) $\leftarrow 1\,s\sigma\,^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0$) auf. Leider kann hier keine Reproduktion gegeben werden, welche das Verhalten annähernd so klar erkennen läßt, wie es auf den Orginal-Platten unter dem Meßmikroskop möglich ist. Um das Un-

[1]) Teil I; siehe H. Beutler, ZS. f. phys. Chem. (B) **29**, 315, 1935. — [2]) Teil II; siehe H. Beutler, A. Deubner u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **98**, 181, 1935.

scharfwerden der Rotationslinien zu zeigen, wäre bei dem üblichen Klischee-Raster eine mehr als 25fache lineare Vergrößerung der Orginalplatte notwendig. Dabei würde aber die hell-dunkel-Wiedergabe zu kontrastlos werden, da die verschiedene Diffusität der Absorptionslinien nur auf einer mittleren Schwärzung des Untergrundes erkennbar wird. In solchen Fällen ist es sonst üblich, Photometerkurven aufzunehmen und zu reproduzieren. Leider versagt hier auch dieses Verfahren, weil die Orginalplatten mit Schumann-Emulsion belegt sind. Diese haben nicht die Gleichmäßigkeit von Gelatineplatten, sondern so viele winzige Fehler (sowohl Löcher in der Schicht als auch beim Entwickeln besonders schwarz gewordene Körner), daß bei der erforderlichen Spaltbreite von etwa 0,01 mm die unregelmäßigen Schwankungen und Sprünge in der Photometerkurve viel zu groß werden, um noch ein deutliches Bild zu ergeben. Erst bei Verwendung eines Spektrographen höherer Dispersion, bei etwa 2 Å pro mm an Stelle der hier verwendeten 17,5 in erster und 8,7 Å pro mm in zweiter Ordnung, ist eine gute Reproduktion der Einzelheiten möglich.

Die Erscheinung der neuen Diffusität ist auf den in Teil I und Teil II wiedergegebenen Aufnahmen angedeutet.

Die Beobachtungen sind folgendermaßen zu beschreiben: Im Gebiet 845 bis 770 Å treten in Absorption[1]) bei H_2 die Banden auf, die von $v'' = 0$ des Grundzustands $1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$ zu $v' = 3$ bis 10 des angeregten „D"-Zustands $3p\pi\ {}^1\Pi_u$ führen. Dabei sind die R- und P-Zweige mit starken, etwas verbreiterten Linien gut erkennbar, die Q-Zweige dagegen bestehen aus sehr feinen, schwachen Linien, obgleich nach den normalen Intensitätsregeln[2]) in den Q-Zweigen die doppelte Übergangswahrscheinlichkeit der R- oder der P-Zweige auftritt. Diese Eigentümlichkeit wurde in Teil II bereits erwähnt. Sie beruht darauf, daß lediglich die (oberen) Niveaus der R- und P-Zweige prädissoziieren, während jene der Q-Zweige recht scharf bleiben — ebenso[3]) wie in dem Zustand $3p\pi\ {}^3\Pi_u$.— Die Unschärfe der R- und P-Linien begünstigt ihre Erkennbarkeit bei dem beschränkten Auflösungsvermögen des Spektrographen; die Unschärfe setzt nach dem Überschreiten der Zerfallsgrenze $H_2^* \rightarrow H + (2n\text{-})\,H$ bei 845 Å plötzlich mit $v' = 3$ ein und wird mit steigender Energie der Endniveaus, also wachsendem v', allmählich geringer. Diese Beobachtungen stehen durchaus im Einklang

[1]) J. J. Hopfield, Nature **125**, 927, 1930; O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum (New Haven, Yale University Press, 1934), S. 97, 303—305; siehe auch Teil II. — [2]) Vgl. W. Weizel, Wien-Harms Handbuch d. Experimental-Physik, Ergänzungsband I. — [3]) G. H. Dieke u. R. W. Blue, Phys. Rev. **47**, 261, 1935.

mit dem normalen Verhalten prädissoziierender Schwingungsfolgen; sie sind in gleicher Weise bei D_2 für $v' \geqq 4$ zu finden.

Dieser regelmäßige Verlauf der Absorptionserie wird aber durch folgende Erscheinungen „überlagert“:

1. *Neue unscharfe Bandengruppen* erscheinen in dem Gebiet der Teilbanden $v' > 6$ bei $\lambda < 804$ Å, obgleich auch schon bei längeren Wellen, nach Angabe des Termschemas des H_2, zahlreiche Absorptionsbanden zu erwarten wären; und

2. in der Teilbande zu $v' = 6$ tritt eine im Vergleich zu $v' = 5$ und $v' = 7$ bemerkenswerte *zusätzliche Verbreiterung* auf.

Die Einzelheiten in der Teilbande $v' = 6 \leftarrow v'' = 0$ sind:

Die Linien $R(0)$, $R(1)$ und $P(2)$, $P(3)$ sind verhältnismäßig scharf, ebenso wie in den Teilbanden zu $v' = 5$ und $v' = 7$; erkennbar diffus sind schon $R(2)$ und $P(4)$, stark diffus sind $R(3)$, $R(4)$ und $P(5)$. — Die Q-Linien weisen indessen keine Veränderung gegenüber jenen in $v' = 5$ auf. Dieser Befund kann so zusammengefaßt werden: Die Teilniveaus F_c' (Q-Zweige) von $v' = 6$ bleiben unbeeinflußt; die Teilniveaus F_d' (R- und P-Zweige) sind für $K' = 1$ und 2 normal, für $K' = 3$ etwas diffus, für $K' = 4, 5, 6 \ldots$ stark diffus. *Bei wachsender Rotationsquantenzahl setzt also* (mit $K' = 3$) *eine Diffusität ein.*

In der Tabelle 1 sind die Bandenlinien mit ihrer Zuordnung und Schärfe angegeben.

Natur der neuen Zerfallsgrenze.

Diese neue im Niveau $v' = 6$ des Terms $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$ einsetzende Diffusität ist nur durch eine neue Zerfallsmöglichkeit des H_2 zu deuten, die bei 124600 cm^{-1} oberhalb des Grundniveaus auftritt. Es sei zunächst versucht, eine neue Prädissoziation anzunehmen.

Die photochemische Zerlegung[1]) des H_2 ($v'' = 0$, $K'' = 0$) in $H + (2\,n\text{-})\,H$ beginnt bei 118376 cm^{-1}. Es ist daraus abzuleiten, daß die Zersetzung $H_2 \rightarrow H + (3\,n\text{-})\,H$ oberhalb von 133609 cm^{-1} erfolgen kann. Die neue Zerfallsgrenze liegt *zwischen* diesen beiden Werten, sie entspricht also *nicht* einem Zerfall in zwei Atome, deren kinetische Energie verschwindend gering ist. Als Produkte einer Zerlegung in zwei neutrale Teile können nur ein normales und ein $(2\,n\text{-})$ H-Atom auftreten, die > 6220 cm^{-1} Relativenergie besitzen. Das heißt: Eine Prädissoziation in $v' = 6$ des $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$ erfordert die Annahme einer Abstoßungspotentialkurve mit der Asymptote $H + (2\,n\text{-})\,H$ und einem Schnittpunkt mit

[1]) Siehe Teil I.

der Kurve des Terms $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$, der etwa 6220 cm^{-1} über der Asymptote liegt. Die Natur dieser Abstoßungskurve wäre nach den Kronigschen Auswahlregeln mit ${}^1\Sigma_u^+$ zu bezeichnen, denn die F_c'-Teilniveaus von ${}^1\Pi_u$ bleiben scharf, die F_d' dagegen zerfallen. Nur *eine* Abstoßungskurve dieser Symmetrie ist in H_2 vorhanden, sie gehört zu der Anziehungskurve des Terms $1\,s\,2\,s\,{}^1\Sigma_g^+$, des X-Terms nach Richardson[1]). Der Verlauf dieser Abstoßungskurve ist weder theoretisch noch experimentell bekannt. Eine Näherungsbetrachtung zeigt jedoch, daß sie wahrscheinlich die Anziehungskurve des Terms $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$ erst > 2000 cm^{-1} höher schneidet als die neue Unschärfe in $v' = 6$ beobachtet wurde. Die Deutung der Unschärfe als eine neue Prädissoziation ist also schon wegen ihrer energetischen Lage unwahrscheinlich.

Weiterhin ist im allgemeinen an einer Prädissoziationsstelle, die aus der Kreuzung des stabilen Terms mit einer steilen Abstoßungskurve entsteht, keine solche Abhängigkeit der Unschärfe von der Rotationsquantenzahl zu bemerken[2]), wie sie hier auffallend auftritt.

Es ist also nicht wahrscheinlich, daß die neue Diffusität durch eine Prädissoziation verursacht wird; ganz auszuschließen wäre das nur durch eine quantitative Berechnung des Schnittpunktes der Abstoßungskurve $1\,s\,2\,s\,{}^1\Sigma_u^+$ mit der Potentialkurve $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$.

Die Lage der Zerfallsgrenze läßt an einen anderen Mechanismus für den strahlungslosen Zerfall des angeregten H_2-Moleküls denken. Bei 124600 cm^{-1} werden die Terme diffus — und bei 124569 cm^{-1} über dem Grundterm ($v'' = 0$, $K'' = 0$) des H_2 liegt nach Richardson[3]) der Grundzustand $v = 0$, $K = 0$ des Molekülions H_2^+. Es ist deshalb zu erwägen, ob ein Zerfall $H_2^* \rightarrow H_2^+ +$ Elektron die beobachteten Erscheinungen zu deuten vermag, d. h. ob hier vielleicht eine *Autoionisierung* statt einer (zweiten) Prädissoziationsstelle vorliegt.

Der strahlungslose Zerfall hochangeregter Terme in ein Ion und ein Elektron wurde zuerst von Auger[4]) nachgewiesen und in den Einzelheiten von Shenstone[5]) an Emissions-Atomspektren verfolgt. Wenn das Atomion mehrere Grundterme besitzt, so konvergieren zu jedem von diesen zahlreiche Serien angeregter Atomterme. Von den Rydberg-Serien zu den höheren Termen des Ions verschwinden nun zahlreiche an den Stellen, an denen sie den tiefsten Term des Ions überschreiten: sie „autoionisieren"; andere Termserien sind hingegen bis zu ihrer Konvergenzgrenze (als „negative" Terme) verfolgbar, sie auto-

[1]) O. W. Richardson, Nature **133**, 99, 1935. — [2]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. X, S. 244. Berlin, J. Springer, 1931. — [3]) O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum, New Haven, Yale University Press, 1934, S. 324. — [4]) P. Auger, Thèses Paris 1926. — [5]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

ionisieren nicht. Welcher dieser beiden Fälle eintritt, hängt von der Symmetrie der betreffenden Terme und von jener der Kontinua ab, die sich an die niedrigere Seriengrenze anschließen. Die Auswahlregeln hat Shenstone aufgestellt. — Beispiele der Autoionisierung in Absorption wurden an den Ib-Spektren des Hg, Cd, Zn und besonders des Tl beschrieben[1]). Die bei Ar, Kr und Xe beobachtete asymmetrische Verbreiterung[2]) autoionisierender Terme wurde von Fano[3]) quantenmechanisch gedeutet.

An Molekülspektren wurden von Henning[4]), Rathenau[5]) und Price[6]) kontinuierliche oder diffuse Absorptionsgebiete als direkte Ionisierungskontinua oder als Zerfallsgebiete hochangeregter Moleküle in die energetisch in gleicher Höhe liegenden Ionisierungskontinua gedeutet.

Die Beziehung zwischen der Rotationsstruktur und der Autoionisierung wird hier zum ersten Male verfolgt.

Autoionisierung in $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ *des* H_2.

Die Diffusität in der Bande $v' = 6$ setzt auffallenderweise erst bei Rotationsquantenzahlen $K' > 2$ ein. Dies besonders ist zu deuten, wenn die Autoionisierung als Erklärung gewählt wird. Analog zur Prädissoziation nehmen wir an, daß gerade bei $K' > 2$ die Möglichkeit des Zerfalls dadurch geschaffen wird, daß eine bestimmte Energiegrenze überschritten wird. Die Natur dieser Grenze sei nun näher untersucht.

a) Beziehungen zwischen den Rotationsenergien im zerfallenden Term $v' = 6$ *des* H_2^* *und im entstehenden* $v = 0$ *des* H_2^*. Bei einer Prädissoziation zerfällt das Molekül in zwei Atome; die Rotation K' bleibt dabei lediglich als Drehimpuls der getrennten Atome erhalten, die Rotationsenergie kann völlig verschwinden[7]). Bei der Autoionisierung hingegen entsteht ein gequanteltes Molekülion und ein Elektron. Das Molekülion H_2^+ besitzt für $v = 0$ noch Rotationsenergie F_K, und dadurch bestehen für den Zerfall $H_2^* \rightarrow H_2^+ +$ Elektron mehrere, energetisch verschiedene Grenzen, je nach den Werten F_K in den verschiedenen Rotationszuständen K des entstehenden H_2^+ $(v = 0)$.

Wir vergleichen nun die Rotationsfolge in H_2^+ mit jener im Zustand $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ $(v' = 6)$ des H_2, den wir abgekürzt als H_2^* bezeichnen.

Die Rotationsterme des H_2^+ sind sehr genau berechenbar, denn der Kernabstand in H_2^+ ist durch theoretische Berechnungen von Hylleraas[8]),

[1]) H. Beutler mit K. Guggenheimer u. W. Demeter, ZS. f. Phys. **86**, **87**, **88**, **91**, 1933 u. 1934. — [2]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **93**, 177, 1935. — [3]) U. Fano, Nuovo Cim. **12**, 1, 1935. — [4]) H. J. Henning, Ann. d. Phys. **13**, 599, 1932. — [5]) G. Rathenau, ZS. f. Phys. **87**, 32, 1934. — [6]) W. C. Price, Phys. Rev. **47**, 419, 444, 510, 1935. — [7]) Teil I, S. 326. — [8]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 719, 1931.

Jaffé[1]) und Sandeman[2]) sehr genau bekannt. Sandeman findet für $B_0 = B_e - \alpha\,(v + \frac{1}{2}) = 29{,}12\ \mathrm{cm}^{-1}$. Unter Berücksichtigung der Koeffizienten $D_e = -\,0{,}019\,91\ \mathrm{cm}^{-1}$ erhalten wir die Rotationsterme für $v = 0$ des H_2^+ nach der Formel:

$$F_K = B_0 \cdot K\,(K+1) - D_0 \cdot K^2\,(K+1)^2.$$

H_2^+, $1s\,^2\Sigma_g^+$ $(v = 0)$.

K	0	1	2	3	4	5	
F_K	0	58,16	174,0	346,6	574,4	855,7 cm^{-1}	(1)
$K - F_2$	— 174	— 115,84	0	172,6	400,4	681,7	

Die Werte F_K in (1) geben also die Lagen für die Rotationsniveaus des H_2^+ an. Liegt in der Höhe J_{H_2} über dem Grundzustand des H_2 ($v'' = 0$, $K'' = 0$) der Grundterm $v = 0$, $K = 0$ des H_2^+, so folgen die Terme $K = 1$, $K = 2 \ldots$ bei $(J_{H_2} + 58{,}16)$, $(J_{H_2} + 174{,}0) \ldots \mathrm{cm}^{-1}$. Dieses sind die energetischen Grenzen, *oberhalb* deren ein H_2^+-Molekülion, das in $K = 0$, $K = 1$, $K = 2 \ldots$ rotiert, durch Zerfall entstehen kann.

Wir betrachten nun die Rotationsfolge im Zustand $v' = 6$ des Terms $3p\pi\,^1\Pi_u$, abgekürzt als H_2^* bezeichnet. Die Rotationskonstante B' ist hier kleiner, in $v' = 0$ des H_2^* ist noch ein größerer Wert vorhanden als in H_2^+ $(v = 0)$, aber mit der zunehmenden Schwingung wird der mittlere Kernabstand so vergrößert, daß B_v' für $v' = 6$ auf 22 cm^{-1} abgesunken[3]) ist. D_v' beträgt etwa 0,012 cm^{-1}. Daraus ergeben sich die Rotationsenergien:

H_2, $3p\,^1\Pi_u$ $(v' = 6)$.

K'	0	1	2	3	4	5	6	
F_K'	0	46,0	137,6	274,3	455,2	679,2	944,8 cm^{-1}	(2)
$F_K' - F_3'$	— 274,3	— 228,3	— 136,7	0	180,9	404,9	670,5	

Der Vergleich der Rotationsfolgen (1) und (2) zeigt, daß *die Aufspaltung der Rotationsniveaus in* H_2^+ *größer ist als in* H_2^*. Dies Verhalten ist überaus wichtig.

Es ist nicht möglich, die absoluten Lagen der Terme beider Rotationsfolgen in genaue Beziehung zueinander zu setzen. Die Lage der Terme in H_2^* über dem Grundzustand des H_2 geht aus der Tabelle 1 hervor, aber

[1]) G. Jaffé, ZS. f. Phys. **87**, 535, 1934. — [2]) L. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **55**, 72, 1935. — [3]) Die vollständige Analyse des „D"-Zustandes H_2 und D_2 wird in Kürze veröffentlicht werden.

J_{H_2}, die Lage des Grundzustandes des H_2^+ über H_2, ist nur mit der Genauigkeit[1]) von $\pm$ 100 cm^{-1} bekannt. Dadurch bleibt eine gewisse „Verschiebung" der H_2^+-Terme relativ zu den fixierten des H_2^* möglich. Wir versuchen nun, durch Auswertung der Beobachtungen über die Diffusität der Rotationsterme eine Fixierung der Terme des H_2^+ (also von J_{H_2}) innerhalb des Bereichs der bisherigen Fehlergrenze vorzunehmen.

Tabelle 1. Linien der Bande $3p\pi\,{}^1\Pi_u$, $v' = 6 \leftarrow 1s\sigma\,{}^1\Sigma_g^+$, $v'' = 0$.

Linie	Schärfe	Wellenzahl	F_K''*)	K'	Endniveau	$F_K' - F_1'$
$R(0)$	scharf	124 388 cm^{-1}	0 cm^{-1}	1	124 386 cm^{-1}	—
$P(2)$	„	124 030	354			
$R(1)$	„	124 356	118	2	124 477	91 cm^{-1}
$P(3)$	„	124 775	705			
$R(2)$	unscharf	124 258	354	3	124 617	231
$P(4)$	„	123 452	1169			
$R(3)$	diffus	124 084	705	4	124 792	406
$P(5)$	„	123 055	1740			
$R(4)$	„	123 843	1169	5	125 012	626

Sicherlich kann die Autoionisierung dort und nur dort auftreten, wo die Rotationsterme K_d' des H_2^* oberhalb der K-Terme des H_2^+ liegen, in die sie zerfallen können. Fraglich ist dabei noch die Zuordnung von K_d'- zu K-Termen. Hierüber ist aber schon aus rein energetischen Überlegungen eine Entscheidung zu treffen.

Nehmen wir zunächst an, daß der Zerfall von H_2^* in H_2 unter Beibehaltung von K (also $K_d' \to K$ unter $\Delta K = 0$) erfolge. Dann muß dicht unterhalb des niedrigsten zerfallenden Terms des H_2^*, $K_d' = 3$, der Rotationsterm $K = 3$ des H_2^+ liegen. Damit sind nach (1) und (2) die Lagen sämtlicher Rotationsterme zueinander so fixiert, wie es in Fig. 1a dargestellt ist. In H_2^* ist, wie abgeleitet, die Aufspaltung viel kleiner als in H_2^+. Die Terme mit $K_d' < 3$ in H_2^* liegen deshalb in Fig. 1a höher als die entsprechenden Terme K in H_2^+ — sie könnten also zerfallen. Dagegen liegen alle Terme mit $K_d' > 3$ in H_2^* niedriger als die entsprechenden Terme K in H_2^+ — diese dürfen also nicht zerfallen. Danach sollten alle Rotationsterme in H_2^* mit $K_d' < 3$ zerfallen, die mit $K_d' > 3$ stabil seien. Das ist gerade das Gegenteil der Beobachtungen.

[1]) O. W. Richardson, Monogr. S. 156, 159, 161; vgl. auch Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 503, 1935 (Monogr. bedeutet das oben zitierte Buch: Molecular Hydrogen and its Spectrum). — *) Die Rotationsenergie im Grundzustand des H_2 ist nach C. R. Jeppesen (Phys. Rev. **44**, 165, 1933) angegeben.

Um den Widerspruch zu beheben, muß die Annahme fallen gelassen werden, daß jeder Term K'_d des H_2^* in den Term mit gleichem K des H_2^- (unter $\Delta K = 0$) übergeht. Innerhalb des Genauigkeitsbereichs für J_{H_2} ist dann noch an $K'_d \to K + 1$, d. h. $\Delta K = -1$, zu denken. Diese Annahme ist in Fig. 1 b dargestellt. Der zerfallende Term $K'_d = 3$ des H_2^*

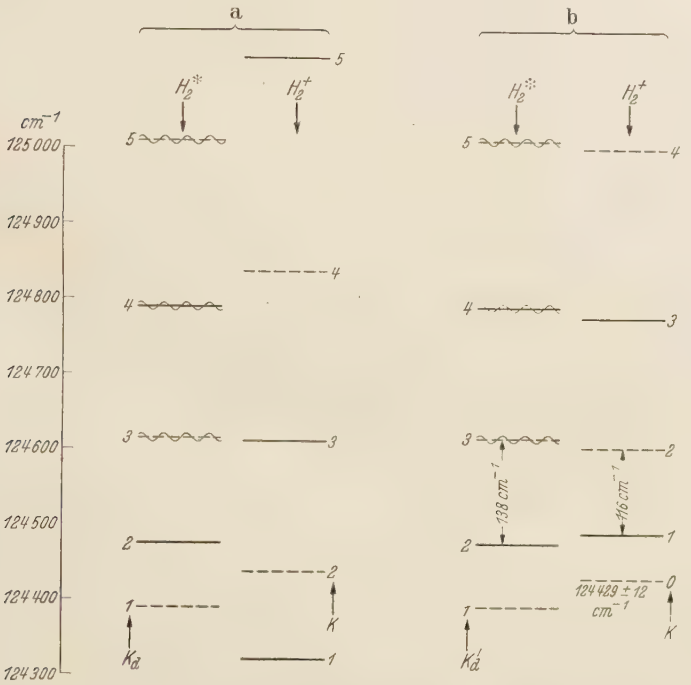

Fig. 1. Energetische Beziehungen bei der Autoionisierung.

Die Rotationsterme K'_d in $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ des H_2 sind nach Tabelle 1 in ihrer Lage über dem Grundterm ($v'' = 0$, $K'' = 0$) des H_2 gezeichnet. Relativ zu diesen werden die Rotationsterme des Molekülions H_2^+, $1s\,{}^2\Sigma_g^+$, $v = 0$ angenommen:

a) so, daß $K'_d = 3$ etwas höher liegt als $K = 3$ des H_2^+;

b) so, daß $K'_d = 3$ etwas höher liegt als $K = 2$ des H_2^+.

Nach a) dürfen die Terme $K'_d = 1, 2, 3$ zerfallen, da sie oberhalb von $K = 1, 2, 3$ des H_2^+ liegen, dagegen müssen $K'_d = 4$ und 5 stabil sein, wenn $\Delta K = 0$ gilt.

Nach b) dürfen die Terme $K'_d = 3, 4, 5$ zerfallen, da sie oberhalb $K = 2, 3, 4$ liegen. Dagegen müssen $K_d = 1$ und 2 stabil sein, da sie unterhalb $K = 0$ bzw. 1 liegen; als Auswahlregeln gilt jetzt $\Delta K_d = -1$.

Die symmetrischen Terme (*Para*-H_2) sind gestrichelt, die *antisymmetrischen* (*Ortho*-H_2) sind ausgezogen, als diffus beobachtete Terme sind zusätzlich durch ~~~~ bezeichnet.

liegt jetzt dicht oberhalb des Terms $K = 2$ des H_2^+. In H_2^* sind die Abstände benachbarter Niveaus $F'_K - F'_{K-1} = 23 \cdot 2 \cdot K'_d$, und diesen gegenüber stehen nicht mehr wie bei Fig. 1 a in H_2^+ die Abstände $F_K - F_{K-1} = 29 \cdot 2\,K$,

sondern die jeweils um 58 cm^{-1} kleineren $F_{K-1} - F_{K-2} = 29 \cdot 2\ (K-1)$ gegenüber. Es ist aus Fig. 1 b sofort zu sehen, daß nunmehr sämtliche Terme $K'_d \geq 3$ in H_2^* oberhalb der Niveaus mit dem um eine Einheit kleineren K-Wert in H_2^+ liegen — also in diese aus energetischen Gründen zerfallen dürfen, daß dagegen alle Terme $K'_d < 3$ in H_2^* weniger Energie besitzen als die benachbarten H_2^+-Terme mit um eine Einheit kleinerem K, daß sie also stabil sein müssen. Das zeigt auch ein Vergleich der beiden letzten Zeilen in (1) und (2), welche die Energiewerte der Rotationsniveaus des H_2^+ (bzw. H_2^*) bezogen auf F_2 (bzw. F'_3) $= 0$ enthalten.

Über die Genauigkeit der Fixierung des H_2^- relativ zu H_2^* werden wir unten sprechen.

Die Tatsache, daß die Q-Linien des H_2^- scharf bleiben, also die K'_d-Niveaus nicht autoionisieren, ist erst durch Untersuchung der Auswahlregeln für den Zerfallprozeß verständlich.

b) Erhaltungssätze und Auswahlregeln. Lediglich aus den energetischen Beziehungen zwischen den zerfallenden und den entstehenden Termen hat sich also ergeben, daß ein Rotationsterm K'_d des H_2^* in den Term K des H_2^+ autoionisieren kann, dessen K um eine Einheit geringer ist.

Dieses Auswahlgesetz läßt sich an Hand der Erhaltungsgesetze nachweisen. Das Ausgangssystem ist das gequantelte Molekül H_2^*, der Endzustand das gequantelte Molekülion + ein freies Elektron. Beide Systeme müssen gleiche Symmetrieeigenschaften haben. Nach den Untersuchungen de Kronigs[1]) an der Prädissoziation bleiben bei strahlungslosen Übergängen erhalten: Der Gesamtdrehimpuls, die Spiegelungseigenschaften + und −, *gerade* und *ungerade*, *symmetrisch* und *antisymmetrisch*; die Multiplizität; für die Projektion des Elektronenbahnimpulses gilt $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$.

Der Anfangszustand H_2^*, $p\pi\,{}^1\Pi_u$ hat als *ungerader* Term nur folgende zwei Arten von Rotationszuständen: $+$-*antisymmetrische* und $-$-*symmetrische*. Das Molekülion H_2^+ hat in seinem Grundzustand $1s\sigma\,{}^2\Sigma_g^+$ die Rotationsterme: $+$-*symmetrische* und $-$-*antisymmetrische*. Diese beiden Körper haben isoliert also durchaus verschiedene Symmetriearten. Aber der Endzustand der Autoionisierung ist nicht H_2 allein, sondern Molekülion + Elektron. Nur wenn das Elektron *ungerade* (bezogen auf das H_2) ist, kann die Symmetrie des Endsystems gleich der des H_2^* sein, denn dann werden die Zeichen + und − für die Rotationsterme vertauscht. Das Endsystem $(H_2^+ + e_u)$ hat also $-$-*symmetrische* und $+$-*antisymmetrische* Rotationsterme. Wenn überhaupt Autoionisierung zu $H_2, {}^2\Sigma_g^+$ stattfindet,

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1927; **50**, 347, 1928.

muß aus $1s\sigma\ 3p\pi\ ^1\Pi_u$ das $3p\pi_u$-Elektron abgespalten werden und in ein *ungerades* Elektron e_u (bezogen auf H_2^+) übergehen, sonst sind die Erhaltungssätze nicht erfüllbar.

Wir betrachten nun die einzelnen Rotationsterme in Fig. 2. Strahlungslose Übergänge $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e_u$ können nur zwischen Termen gleicher

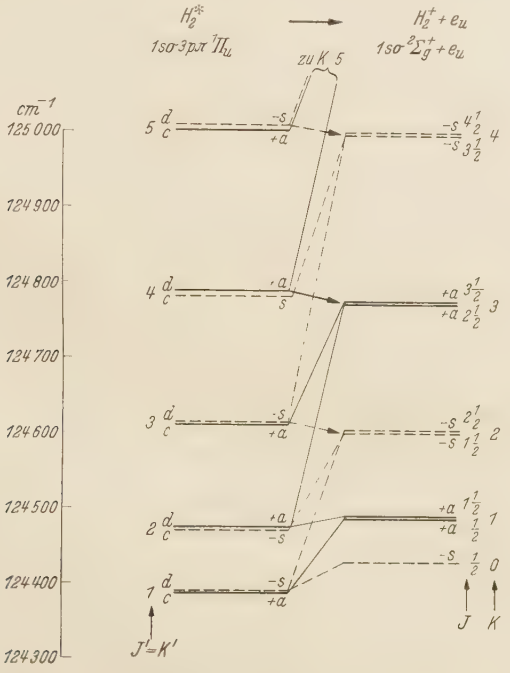

Fig. 2. Symmetriebeziehungen bei der Autoionisierung.

Links sind die Rotationsterme K_d' und K_c' des Zustands $3p\,\pi\ ^1\Pi_u$, $v' = 6$ in ihrer Lage und Symmetrie gezeichnet, rechts die Terme des H_2^+, $v = 0$ in der Lage nach Fig. 1b und in der Symmetrie, die sie aufweisen, wenn sie mit einem *ungeraden* Elektron als Gesamtsystem betrachtet werden.

Die nach den Erhaltungssätzen möglichen Übergänge sind durch Verbindungslinien angedeutet. Nur die Verbindungslinien, die nach rechts unten führen, erlauben energetisch eine Autoionisierung. Lediglich jene drei K_d'-Terme sind diffus, von denen solche Übergänge zu $H_2^+ + e_u$ ausgehen. Zeichnung der Terme wie in Fig. 1; *s* bedeutet *symmetrisch*, *a* = *antisymmetrisch* (in den Kernbahnkoordinaten).

Symmetrie erfolgen. In H_2^* sind die Terme mit *un*geradzahligem K_d' die *symmetrischen*, in H_2^+ sind diejenigen mit geradzahligem K die *symmetrischen* (und jedesmal die anderen sind *antisymmetrisch*. in bezug auf die Kernkoordinaten. Daher muß bei der Autoionisation gelten:

$$\text{für } K_d' \rightarrow K + e_u: \quad \Delta K = \pm 1. \tag{3}$$

Das ist aber genau das Verhalten, das wir oben aus rein energetischen Betrachtungen gefolgert haben.

In den anderen Teilniveaus F_c' des $^1\Pi_u$, auf denen die Q-Zweige von $(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+$ enden, sind dagegen die geradzahligen K_c'-Terme *symmetrisch*, ebenso wie in $^2\Sigma_g^+$ des H_2^+, und die ungeradzahligen sind beide Male *antisymmetrisch*. Hier gilt bei Autoionisierung:

$$\text{für } K_c' \to K + e_u\text{:} \quad \Delta K = 0. \tag{4}$$

Nun liegen aber nach Fig. 1b die mit gleichem K_c indizierten Niveaus des H_2^* niedriger als die Niveaus des H_2^+. *Aus energetischen Gründen können also die K_c'-Terme nicht autoionisieren*, wenn die Auswahlregel (4) gewahrt wird.

Das ist genau in Übereinstimmung mit unserem Befund: Die Q-Linien der Teilbande zu $v' = 6$ bleiben scharf.

Damit ist die energetische Lage der H_2^*-Terme zu den autoionisierenden Termen geklärt. Eine allgemeine Ableitung der Auswahlregeln für die Autoionisation beliebiger angeregter Terme wird in Kürze gegeben werden.

Die Auswahlregeln für $K_{c,d}' \to K$ können in sehr einfacher Weise zusammengefaßt werden. Da eine *symmetrische* Funktion der Kernbahnkoordinaten stets in H_2 mit *antisymmetrischer* Verknüpfung der Kernspinfunktionen gekoppelt ist (und umgekehrt), können wir letztere als Merkmal betrachten. Es ergibt sich so: ein angeregtes Molekül *para*-H_2^* liefert bei der Autoionisierung stets ein *para*-H_2^+-Ion, und ebenso gilt *ortho*-H_2^* $\to$ *ortho*-$H_2^+ + e_u$.

Es sei noch die Beziehung der Gesamtdrehimpulse für die beiden Moleküle unseres Prozesses erwähnt. H_2^* gehört dem Singulettsystem an; es gilt: $K' = J'$; H_2^+ dagegen als $^2\Sigma$-Term hat $S = \frac{1}{2}$ und den Gesamtdrehimpuls $J = K \pm \frac{1}{2}$. Daraus ergeben sich folgende Beziehungen zwischen H_2^* und H_2^+ durch Berücksichtigung von (3) und (4):

$$\text{für } J_d' \to J + e_u\text{:} \quad \Delta J = \pm\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{3}{2} \tag{5}$$

und

$$\text{für } J_c \to J + e_u\text{:} \quad \Delta J = \pm\tfrac{1}{2}. \tag{6}$$

c) Modellmäßige Betrachtung. Die Verminderung der Quantenzahl K um 1 bei der Ablösung des angeregten Elektrons aus dem Term $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ kann am Vektormodell des Moleküls dargestellt werden.

Beide Molekülterme sind nach Hunds Fall *b* gekoppelt. In Fig. 3a bedeutet L' die Projektion des Bahnimpulses L' des $3p\pi$-Elektrons[1]) auf die Kernverbindungslinie; es ist $\Lambda' = 1$. Der Vektor N' bedeutet die reine Kernrotation, die nicht gequantelt ist. Beide Vektoren setzen sich zusammen

[1]) Nach der Wellenmechanik wäre für L' eigentlich $\sqrt{L'(L'+1)}$ und entsprechend $\sqrt{S'(S'+1)}$, $\sqrt{K'(K'+1)}$, $\sqrt{J'(J'+1)}$ zu setzen. Da es uns hier nicht auf die genauen Beträge der Vektoren ankommt, benutzen wir die einfacheren Zeichen, L', S', K', J' und K, S, J.

zu der gequantelten Resultierenden K', die hier (da der Gesamtspin $S' = 0$ ist) auch den Gesamtdrehimpuls J' des Moleküls bedeutet.

In Fig. 3b ist der Zustand nach der Autoionisierung dargestellt. Das Elektron e_u ist von dem Rest abgetrennt. Das entstandene H_2^+ besitzt den Vektor $\Lambda' = 1$ nicht mehr. Die Kernrotation N' ist in N nahezu beibehalten worden, da die Bewegung der schweren Kerne langsam gegenüber den Elektronenveränderungen erfolgt. Dies N bedeutet nun den gequantelten

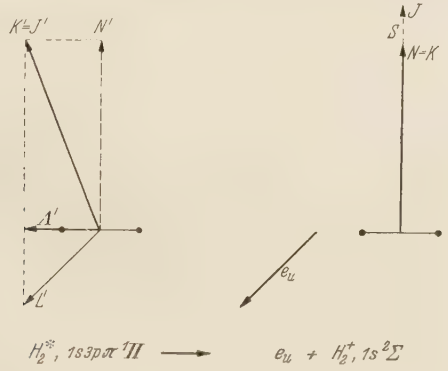

Fig. 3. Vektorbeziehungen bei der Autoionisierung.

Links ist das Vektormodell für das angeregte H_2^*-Molekül gezeichnet, das nach Hunds Fall *b* gekoppelt ist (als Singuletterm).

Rechts ist der Zustand nach der Autoionisierung angegeben: Das (auf H_2^+ bezogen) *ungerade* Elektron und das Vektormodell des H_2^+-Ions, das (als Σ-Term) ebenfalls nach Fall *b* gekoppelt ist.

N' bzw. N bedeuten die reine Kernrotation,

L' [statt des genaueren $\sqrt{L'(L'+1)}$] den Elektronenbahnimpuls,

Λ' dessen Projektion auf die Kernverbindungslinie,

K' und K [statt $\sqrt{K(K+1)}$] sind die Gesamtbahnmomente,

S [statt $\sqrt{S(S+1)}$] ist der Spinvektor in H_2^*.

J' und J [statt $\sqrt{J(J+1)}$] sind die Gesamtdrehimpulse der Moleküle.

Es ist erkennbar, daß für eine Autoionisierung bei $N' = N$ infolge der Abspaltung von Λ' die Möglichkeit des Übergangs von K' in K unter $\Delta K = 0,1$ besteht.

Vektor K. Da ein Elektron verloren wurde, entsteht als neuer Vektor der Spin des zurückbleibenden $1s\sigma$-Elektrons $S = \frac{1}{2}$. Dieser stellt sich zu K ein und bildet mit ihm das Gesamtmoment $J = K \pm S$.

Der Vergleich von K' in H_2^* und K in H_2^+ zeigt, daß $K' = \sqrt{N'^2 + \Lambda'^2}$, also größer ist als $K = N$ in H_2^+. Da $\Lambda' = 1$ als Komponente abgespalten wird, ist es verständlich, daß für die strahlungslose Ablösung eines $p\pi$-Elektrons $\Delta K = 0, \pm 1$ gilt.

Bestimmung der Ionisierungsenergie des H_2.

Die theoretische Untersuchung der Auswahlprinzipien hat die Zuordnung der Rotationsterme des H_2^* zu denen des H_2^+ bestätigt, die wir aus

rein energetischen Überlegungen in Fig. 1b aufgestellt hatten. Nach dieser Sicherung gehen wir dazu über, die Ionisierungsenergie des H_2^- zu bestimmen.

Die Beobachtungen ergeben, daß der Term $K'_d = 3$ zerfällt; er liegt also höher als $K = 2$ des H_2^+. Dagegen bleibt $K'_d = 2$ scharf — er liegt also niedriger als $K = 1$ des H_2^+. Diese Beziehungen werten wir nun quantitativ aus.

Die Lagen für die beiden H_2^*-Terme sind nach Tabelle 1 bekannt:

$$\left.\begin{array}{l} K_d = 2 \text{ liegt bei } 124477\ \mathrm{cm^{-1}} \\ K_d = 3 \text{ liegt bei } 124617\ \mathrm{cm^{-1}} \end{array}\right\} \text{ über dem Grundzustand des } H_2.$$

Zwischen diesen beiden Marken, deren Abstand $(F'_3 - F'_2)$ $140\ \mathrm{cm^{-1}}$ [$137\ \mathrm{cm^{-1}}$ nach (2)] beträgt, liegen die beiden Terme $K = 1$ und $K = 2$ des H_2^+, die ihrerseits $116\ \mathrm{cm^{-1}} = F_2 - F_1$ nach (1) aufgespalten sind. Die Lage dieses Intervalls $F_2 - F_1$ ist also in seiner absoluten Lage über $(1s\sigma)^2\ {}^1\Sigma_g^+$ des H_2 bis auf eine Verschiebung um die *Differenz* beider Abstände, also um $24\ \mathrm{cm^{-1}}$, eingeschränkt. Das heißt: $K = 1$ des H_2^+ ist auf $\pm 12\ \mathrm{cm^{-1}}$ (maximalen Fehler) in bezug auf den Grundzustand des H_2 fixiert. Seine Lage ist $124487 \pm 12\ \mathrm{cm^{-1}}$. Durch Subtraktion von F_1 für die Rotation in H_2^+, $K = 1$ finden wir dann die Lage von H_2^+ ($v = 0$, $K = 0$) über dem Grundzustand des H_2, d. h. die Ionisierungsenergie J_{H_2} des H_2:

$$J_{H_2} = 1s\sigma\ {}^2\Sigma_g^+,\ H_2^+\ (v = 0,\ K = 0) - (1s\sigma)^2\ {}^1\Sigma_g^+,\ H_2\ (v'' = 0,\ K'' = 0),$$

$$\begin{aligned} J_{H_2} &= 124429 \pm 13\ \mathrm{cm^{-1}} \\ &= 15{,}350 \pm 0{,}0015\ \text{e-Volt} \\ &= 353{,}90\ \pm 0{,}04\ \text{kcal}, \end{aligned}$$

wobei 1 e-Volt $= 8106\ \mathrm{cm^{-1}} = 23{,}055$ kcal gesetzt wurde.

Die Genauigkeit des neuen Wertes für J_{H_2} beträgt $\pm 13\ \mathrm{cm^{-1}}$; diese Fehlergrenze ist etwa zehnmal geringer als der Abstand zweier Rotationsquanten in H_2^*. Dieser Gewinn an Genauigkeit ist darin begründet, daß — anders als bei der Prädissoziation — bei der Autoionisierung für die verschiedenen Rotationsniveaus des H_2^* in H_2^+ jeweils energetisch verschiedene Zerfallsgrenzen gültig sind, nämlich die Rotationsterme des Molekülions. Beide Systeme liegen nach Art eines Nonius nebeneinander, so daß die Fehlergrenze der relativen Fixierung nicht nur durch die Abstände $\Delta F'_K$ einer Termreihe, sondern durch die Differenzen der in den beiden Termfolgen benachbarten Intervalle, also durch $\Delta F'_K - \Delta F_{K-1}$, gegeben wird. Die Art der Zusammenfügung der beiden quadratischen Skalen $\Delta F'_K$ und ΔF_K zum Nonius wird durch das Auswahlprinzip $\Delta K = 1$ bestimmt.

Vergleich mit früheren Bestimmungen der Ionisierungsenergie.

Aus elektrischen Messungen wurde die Ionisierungsspannung des H_2-Moleküls von Bleakney[1]) zu 15,37 $\pm$ 0,03 e-Volt gewonnen, was mit unserem Wert übereinstimmt, wenn auch dort die Fehlergrenze etwa 20mal größer ist. Viele frühere Messungen (auch eine spätere) haben höhere Werte bei 15,8 e-Volt ergeben. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß beim Elektronenstoß die H_2^+-Ionen bevorzugt in angeregten Schwingungstermen gebildet werden.

Der bisher allgemein angenommene Wert für J_{H_2} stammt von Richardson und Davidson[2]) und beträgt 124569 cm^{-1}, ist also 1.10 cm^{-1} höher als der von uns bestimmte. Es wurden Rydberg-Serien aus den spärlich vorhandenen angeregten Singulettermen des H_2 gebildet und diese zur Berechnung der Grenze H_2^+ verwendet. Der Anschluß an den Grundzustand des H_2 erfolgte mit Hilfe des ultravioletten Spektrums gemäß den Messungen von Hori[3]).

Die Rydberg-Serien wurden dort in verschiedener Weise aufgestellt:

1. Es wurde angenommen, daß die niedrigsten spektroskopischen[4]) Niveaus $v' = 0$, $K' = 0$ eine Rydberg-Folge bilden, deren Grenze der Term $v = 0$, $K = 0$ des H_2^+ bildet. So ergibt sich aus:

$$\left.\begin{array}{l} 3\,d\,{}^1\Sigma_g \text{ und } 4\,d\,{}^1\Sigma_g : J_{H_2} = 124469\ cm^{-1} \\ 3\,d\,{}^1\Pi_a \text{ und } 4\,d\,{}^1\Pi_a : J_{H_2} = 124565\ cm^{-1} \\ 3\,d\,{}^1\Pi_b \text{ und } 4\,d\,{}^1\Pi_b : J_{H_2} = 124573\ cm^{-1} \end{array}\right\} \text{ Mittel } 124569\ cm^{-1}. \quad \text{(a)}$$

2. Es wurde angenommen, daß die Termwerte für die Minima der Potentialmulden Rydberg-Serien liefern, die zum Minimum der Potentialmulde des H_2^+ konvergieren. So ergibt sich aus:

$$3\,d\,{}^1\Pi_b \text{ und } 4\,d\,{}^1\Pi_b : J_{H_2} = 124563\ cm^{-1}. \quad \text{(b)}$$

3. Ein drittes Verfahren der Extrapolation gründen Richardson und Davidson auf die Annahme, daß die Rydberg-Formel für Punkte mit gleichem Kernabstand r in den verschiedenen Potentialkurven (angeregter Singuletterme) anzuwenden ist. Bei festgehaltenen Kernen seien also die Energiebeträge für die Erhöhung der Elektronenanregung ($n = 3, 4, 5 \ldots$) so bemessen, daß sie eine Rydberg-Serie bilden, bis schließlich die Ionisierung eintritt. Als Mittelwert der Ionisierungsenergie wird

---

[1]) W. Bleakney, Phys. Rev. **40**, 496, 1932. — [2]) O. W. Richardson, Monographie S. 155—162; O. W. Richardson u. P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 466, 1929; **142**, 63, 1933. — [3]) T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927. — [4]) Dabei wurde nach der älteren Theorie mit der Rotationsformel $F_K = B_v \cdot (K + {}^1/_2)^2$ gerechnet.

aus den Elektronentermen $3\,d\,^1\Sigma$ und $4\,d\,^1\Sigma$; $3\,d\,^1\Pi_{ab}$ und $4\,d\,^1\Pi_{ab}$; $3\,d\,^1\Delta_{ab}$ und $4\,d\,^1\Delta_{ab}$ nach langwieriger Rechnung gefunden:

$$J_{H_2} = 124340\ \text{cm}^{-1}\ (\pm\ 40\ \text{cm}^{-1}). \qquad \text{(c)}$$

Der Vergleich der drei Beträge (a), (b), (c) mit unserem Wert zeigt, daß weder aus den spektroskopischen Niveaus, noch aus den Potentialwerten für Anregung bei festgehaltenen Kernen exakte Rydberg-Serien der höheren H_2-Terme gebildet werden.

Wenn wir die Rydberg-Serien des H_2 nicht mit $R_H = 109\,678{,}3$ berechnen, wie dies Richardson und Davidson tun, sondern $R_{H_2} = 109\,710\ \text{cm}^{-1}$ in die Formeln einsetzen, weil doch ein hochangeregtes Elektron der Zentralmasse $2 \times H$ gegenübersteht, werden die Ergebnisse nur unwesentlich geändert. Auch die Umrechnung der Bandenterme auf die wellenmechanischen Formeln (ganzzahlige Rotationsquantenzahlen, tiefstes Rotationsniveau also $K = 0$ statt $K^* = -1/2$) sowie Abänderungen in der Methode der Bestimmung von ν_0, die Richardson und Davidson anwenden, vermögen keine größere Änderung als $\pm\ 20\ \text{cm}^{-1}$ in dem extrapolierten Wert J_{H_2} hervorzubringen. Es ist somit sicher, daß die betrachteten Terme mit $n = 3$ und $n = 4$ die Bedingungen für Rydberg-Serien nicht gut erfüllen, sondern daß kompliziertere Formeln (etwa die von Ritz) anzuwenden wären.

Unser Wert liegt in der Mitte zwischen den Ergebnissen aus (a), (b) und (c), so daß für die richtige Extrapolation der Grenze ein „Kompromiß" aus beiden Methoden zu bilden wäre, was auch Richardson kürzlich[1]) vermutungsweise aussprach. Bemerkenswert ist, daß die Extrapolation aus den beiden $d\,^1\Sigma_g$-Niveaus $J_{H_2} = 124469\ \text{cm}^{-1}$ unserem Werte recht nahe kommt, und daß hierin die Terme $K' = 0$ verhältnismäßig wenig Störungen aufweisen.

[1]) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **152**, 503, 1935, S. 507.

Teil II.

Prädissoziation und Autoionisierung in den Termfolgen des Wasserstoff-(H_2-) Spektrums.

Es werden alle bekannten Elektronenterme des H_2 in bezug darauf verfolgt, wie sich in ihren Schwingungs- und Rotationstermfolgen das Überschreiten zweier Grenzen bemerkbar macht: Die eine Grenze ist die Prädissoziation $H_2^* \rightarrow H + (2\,n\text{-})H$, die andere die Autoionisierung $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e$. Bisher war nur eine *Prädissoziationsstelle* im Term $2p\,^3\Pi$ bekannt. Es wird eine neue in $3s\,^3\Sigma$ bei $v' = 3$, $K' = 1$ aufgefunden. — Das Verschwinden der K'_c-Terme für $K' > 1$ in $3p\,^3\Pi_c$ ($v' = 7, 8, 9$) und der Abbruch des Systems $4d\,^3\Delta_a$ bei $v' = 3$, $K' = 4$ werden als *Autoionisierung* gedeutet. — Im Singulettsystem ist die Lage der Schwingungsfolgen relativ zur Prädissoziationsgrenze so ungünstig, daß keine eindeutige Abbruchstelle gefunden wird. Bis in die Nähe der Ionisierungsgrenze ist hier noch keine Termfolge bekannt. — Aus den Abbruchstellen im Triplettsystem werden für den Abstand $\Delta\nu$ der beiden Zerfallsgrenzen unabhängig voneinander folgende Einschränkungen erhalten:

1. $\Delta\nu = 5861{,}5$ bis $6060{,}6\ \mathrm{cm^{-1}}$ ($\pm$ 2),
2. $\Delta\nu = 6043$ „ 6148 „ ($\pm$ 10),
3. $\Delta\nu = 6018$ „ 6306 „ ($\pm$ 1),

die sich zu

$$\Delta\nu = 6035 \text{ bis } 6060\ \mathrm{cm^{-1}}\ (\pm\ 2)$$

oder

$$\Delta\nu = 6048 \pm 15\ \mathrm{cm^{-1}}$$

zusammenfassen lassen. — Aus dem Absorptionsspektrum war im Singulettsystem gefunden worden: $\Delta\nu = 6053 \pm 12\ \mathrm{cm^{-1}}$. — Infolge dieser Übereinstimmung können die beiden isolierten Teilgruppen der Triplettelektronenterme an die Ionisierungsgrenze ($124429 \pm 13\ \mathrm{cm^{-1}}$) des Singulettsystems gut angeschlossen werden. Die Lagen der Tripletterme in bezug auf den Grundzustand des H_2 sind daher um 125 bis 139 $\mathrm{cm^{-1}}$ zu erniedrigen.

Die Deutung des „Viellinien-Spektrums“ des Wasserstoffmoleküls ist im wesentlichen Richardson[1]) und seinen Mitarbeitern zu verdanken. Sie haben eine große Anzahl Banden im Sichtbaren und nahen Ultraviolett

[1]) O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum Yale Univ. Press 1934, zitiert als: Monographie; O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 714, 1926; **114**, 643, 1927; **115**, 528, 1927; **126**, 487, 1930; Nature **135**, 99, 1935; O. W. Richardson u. K. Das, ebenda **122**, 688, 1929; **125**, 309, 1929; O. W. Richardson u. P. M. Davidson, ebenda **123**, 466, 1929; **124**, 50 u. 69, 1929; **125**, 23, 1929; **131**, 658, 1931; **140**, 25, 1933; **142**, 40 u. 63, 1933; O. W. Richardson u. T. B. Rymer, ebenda **147**, 44, 251, 272, 1934. Übrige Literatur bis 1935 siehe H. Sponer, Molekülspektren. Berlin, Springer, 1935.

aufgefunden, zu Systemen zusammengefaßt und die ihnen zugrunde liegenden Elektronenterme bestimmt. Ferner haben sie die Lagen dieser Terme relativ zu der Ionisierungsgrenze H_2 ($r = 0$) des H_2-Moleküls dadurch festgelegt, daß sie Gruppen von angeregten Elektronentermen zu Rydberg- oder zu Rydberg-Ritz-Folgen zusammenfaßten.

Aus dem ultravioletten Absorptionsspektrum des H_2 wurden hier die Lagen der Grenzen für die photochemische Zerlegung[1]) im Prozeß $H_2 \rightarrow H + (2n\text{-})H$ und für die Ionisierung[2]) $H_2 \rightarrow H_2^+ + e$ in bezug auf den Grundterm des H_2 mit großer Genauigkeit gewonnen. Diese beiden Zerfallsgrenzen liegen in dem energetischen Bereich der Ausgangsterme für die Emission des Viellinien-Spektrums. Dadurch wird vielen von diesen die Möglichkeit zur Prädissoziation $H_2^* \rightarrow H + (2n\text{-})H$ oder zur Autoionisierung $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e$ gegeben. Das Verhalten der verschiedenen Termfolgen in diesen Zerfallsgebieten wird in dieser Arbeit verfolgt.

Aus dem plötzlichen Auftreten eines dieser beiden Zerfallsprozesse in der Schwingungsfolge eines angeregten Terms kann dieser relativ zur Zerfallsgrenze festgelegt werden: es gelingt, den Abstand der beiden Grenzen, der schon aus dem ultravioletten Spektrum bekannt ist, nochmals zu bestimmen.

Die vier Termgruppen im H_2.

Die Einordnung der angeregten H_2-Terme in ein Gesamtsystem ist deshalb schwierig, weil vier Termgruppen vorhanden sind, zwischen denen noch keine Kombinationslinien aufgefunden wurden.

Da ist zunächst das Singulett- und das Triplettsystem: wie im He I-Spektrum fehlen die Interkombinationslinien. Jedes dieser (beiden) Systeme zerfällt wieder in zwei Termgruppen, weil die Analyse des Viellinien-Spektrums im Rot und Infrarot noch sehr unvollständig ist. Das Fehlen des Zusammenhangs zwischen den Termgruppen beruht also auf der energetischen Lage der höheren Terme des H_2, die mit der Termlage im H-Atom vergleichbar ist: die Balmer-Serie liegt im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett, die Paschen-Serie (mit dem Endterm $n = 3$) dagegen völlig im langwelligen und nahen Ultrarot. In gleicher Weise finden wir im H_2-Spektrum nur solche Serien im leicht photographierbaren Spektrum, welche auf Termen mit der Hauptquantenzahl 2 enden. Da nun im H_2 die optischen Übergänge stets nur *gerade* mit *ungeraden* Termen verbinden, und da sowohl *gerade* wie auch *ungerade* Terme mit $n = 2$ vorkommen, sind

[1]) H. Beutler, ZS. f. physik. Chem. (B) **27**, 287, 1934; **29**, 315, 1935. — [2]) H. Beutler u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **100**, 80, 1936.

im Singulett- und im Triplettsystem jedesmal zwei Bandengruppen vorhanden: Erstens: *Gerade* Terme mit $n = 2$ ($2s\,\Sigma_g$) kombinieren mit *ungeraden* höheren Termen ($n = 3, 4 \ldots p\,\Sigma_u$, $p\,\Pi_u$), und zweitens: *ungerade* Terme mit $n = 2$ ($2p\,\Sigma_u$, $2p\,\Pi_u$) kombinieren mit höheren geraden Termen ($n = 3, 4 \ldots s\,\Sigma_g$, $d\,\Sigma_g$, $d\,\Pi_g$, $d\,\Delta_g$). Im Triplettsystem sind beide Gruppen gut bekannt. Im Singulettsystem dagegen ist die erste Möglichkeit noch nicht durch ein wohl bestimmtes Bandensystem belegt; denn der *gerade* Term $2s\,^1\Sigma_g$ ist noch nicht sicher fixiert [X-Term von Richardson[1])] und von den höheren *ungeraden* Singulettermen ist nur die Schwingungsfolge $v' = 3$ bis 10 des Terms $3p\,^1\Pi_u$ festgelegt[2]). Infolge dieser Lücke bleiben also von den vier möglichen Termgruppen nur drei für unsere Betrachtungen übrig.

Wir verfolgen also, wie sich in diesen einzelnen Bandensystemen die Grenzen für die Dissoziation und die Ionisierung bemerkbar machen.

Terme mit Übergängen zu $2s\sigma\,^3\Sigma_g$.

In der Gruppe von Bandensystemen, die von höheren *ungeraden* H_2-Termen ausgehen und auf $2s\sigma\,^3\Sigma_g$ enden, liegen sehr günstige Elektronenterme für die Extrapolation der Ionisierungsgrenze vor. Auf die drei Glieder $3p\pi\,^3\Pi_{ab}$, $4p\pi\,^3\Pi_{ab}$ und $5p\pi\,^3\Pi_{ab}$ einer Serie haben Richardson und Davidson[3]) die Rydberg-Ritzsche Formel angewendet. Ein Beweis für die Richtigkeit der Grenzbestimmung liegt darin, daß ihre Berechnung für $6p\pi\,^3\Pi_{ab}$ eine Kombinationslinie ($Q\,(1)$ zu $2s\sigma\,^3\Sigma_g$) bei 26225,0 cm^{-1} ergibt, und daß sie diese bei 26224,34 cm^{-1} auffanden[4]).

Wir haben die Berechnung der Grenze wiederholt. Abweichend von Richardson und Davidson wurde die Rydberg-Konstante für H_2 zu 109710 cm^{-1} (statt 109678,3 cm^{-1}) eingesetzt, unter der Annahme, daß für die „Mitbewegung des Kerns" bei hochangeregten Elektronenbahnen hier die Massen beider Wasserstoffatome in Betracht zu ziehen sind. Ferner ist, gemäß der neuen Theorie, die ganzzahlige Numerierung der Rotationsquantenzahlen zugrunde gelegt. Die ν_{00}-Linien der Übergänge von $3p\,^3\Pi$, $4p\,^3\Pi$ und $5p\,^3\Pi$ ($v' = 0$) zu $2s\,^3\Sigma$ ($v' = 0$) verbinden also die Niveaus $K' = 0$ mit $K'' = 0$; wir wählen zur Auswertung die Zahlen von ν_{00} aus den besser gemessenen und störungsfreien Linien der Q-Zweige: die etwas von den aus den R- und P-Zweigen erhältlichen abweichen:

[1]) O. W. Richardson, Monogr. S. 139; Nature **135**, 99, 1935. — [2]) H. Beutler, H.-O. Jünger u. A. Deubner, ZS. f. Phys. **98**, 181, 1936. — [3]) Monogr. S. 184—185. — [4]) Monogr. S. 185.

	$3p\,^3\Pi - 2s\,^3\Sigma$	$4p\,^3\Pi - 2s\,^3\Sigma$	$5p\,^3\Pi - 2s\,^3\Sigma$
ν_{00} (aus R- und P-Zweigen. . .	16 618,91 cm^{-1}	22 271,22 cm^{-1}	24 848,89 cm^{-1}
ν_{00} (aus Q-Zweigen)	16 619,01 „	22 271,30 „	24 847,41 „

Durch Auswertung der Rydberg-Ritz-Formel ergeben sich die Terme für $v' = 0$, $K' = 0$:

$2s\,^3\Sigma$: 29343,75 cm^{-1},
$3p\,^3\Pi$: 12724,74 cm^{-1}, $4p\,^3\Pi$: 7072,45 cm^{-1}, $5p\,^3\Pi$: 4496,34 cm^{-1}.

Diese Werte sind auf $v = 0$, $K = 0$ des H_2^+-Ions bezogen. Der Betrag für $2s\,^3\Sigma$ ist nur um etwa 1 Einheit höher als der Wert von Richardson und Davidson in ihrem Bezugssystem[1]). Allerdings erhalten wir durch Extrapolation auf $n = 6$ für die $Q(1)$-Linie $6p\,^3\Pi - 2s\,^3\Sigma$ $(0 \to 0)$ den Wert 26226,18 cm^{-1}, der zu hoch ist (vgl. S. 97). Das scheint uns aber angesichts der Lücken in der Analyse des oberen Terms und der Möglichkeit von Störungen keinen ernsten Grund zur Ablehnung der neuen Werte zu bilden. Wir setzen deshalb in folgendem für den Anschluß dieser Termgruppe an die Ionisierungsgrenze $(v = 0, K = 0)$ den Termwert von $2s\,^3\Sigma_g^+$ $(v'' = 0, K'' = 0)$ mit 29344 cm^{-1} ein und glauben, daß er auf $\pm$ 2 cm^{-1} genau ist.

Dieses Teilsystem ist also sehr zuverlässig an die Ionisierungsgrenze H_2^+ $(v = 0, K = 0)$ angeschlossen, und die Termwerte aller *ungeraden* Triplettzustände mit $n \geqq 3$ sind gegenüber Richardson[2]) lediglich um 1 cm^{-1} zu vermehren (ferner ist der Änderung der Rotationsformel in den H_2^*-Termen Rechnung zu tragen, was etwa -5 cm^{-1} ausmacht). H. Sponer[3]) hat dagegen ihre Angaben für die Lagen dieser Terme auf den Grundzustand des H_2 bezogen, und wegen der Veränderung[4]) der Ionisierungsspannung um 110 cm^{-1} sind dort sämtliche Werte im Triplettsystem jetzt um 139 cm^{-1} zu groß (wozu dann noch jeweils die kleine Korrektur für die Anwendung der neuen Rotationsformel kommt).

Wie macht sich nun die Dissoziationsgrenze $H_2 \to H + (2n\text{-})H$ in dieser Termgruppe bemerkbar? Der Endzustand aller dieser Banden ist $2s\sigma\,^3\Sigma_u^+$, der als Konvergenzgrenze seiner Schwingungsterme den erwähnten Zerfallsprozeß hat. Hier wäre erst dann ein Anschluß möglich, wenn die Schwingungsfolge bis nahe an die Konvergenzgrenze verfolgt werden könnte.

[1]) Die Benennung für die nach Richardson rotationslosen Niveaus würde in den wellenmechanischen Formeln $K' = -\frac{1}{2}$ sein, sowohl für H_2^* als auch für H_2^+. — [2]) Monogr. S. 327—329. — [3]) H. Sponer, l. c. I, S. 6; dasselbe gilt für die Zahlen in W. Jevons, Report on Band-Spectra Cambridge 1932, S. 268—269. — [4]) H. Beutler u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **100**, 80, 1936.

Die bis $v'' = 8$ bekannten Schwingungen reichen aber nur bis $G''_v = 16505\ \mathrm{cm}^{-1}$, was noch 6800 cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsgrenze liegt.

Dagegen überstreichen einige Schwingungsfolgen der Ausgangsterme dieses Bandensystems die Dissoziationsgrenze. Am besten bekannt sind die Fulcher-Banden, die Übergänge $3p\pi\,{}^3\Pi_{a,b} \rightarrow 2s\sigma\ {}^3\Sigma_g$, auf deren plötzlichen Abbruch zuerst Richardson[1]) aufmerksam machte. Auf Grund des Vergleichs mit den Schwingungstermen in HD und D_2 haben Dieke und Blue[2]) diese Erscheinung als Prädissoziation gedeutet, und wir haben früher[3]) schon den Abbruch bei einem bestimmten Rotationsquant zur Auswertung der Dissoziationswärme des H_2 benutzt.

Die Terme des Zustandes $3p\pi\,{}^3\Pi_b$ (in der neuen Nomenklatur ${}^3\Pi_d$), von denen die R- und P-Zweige ausgehen, sind bis zu $v' = 3$, $K' = 3$ scharf; aber $v' = 3$, $K' = 4$ ist diffus und höhere Rotations- oder Schwingungsterme fehlen ganz. Besonders auffällig ist es, daß die Emission von einem diffusen Term überhaupt noch beobachtet wird, da ja die Emissionsintensität in dem Verhältnis der Zerfallswahrscheinlichkeit zur optischen Übergangswahrscheinlichkeit geschwächt wird. Dieser langsame Zerfall ist vielleicht schon daraus zu erklären, daß nur wenig kinetische Energie (< 199 cm ^{1}) beim Zerfall entstehen kann, so daß die Rotation $F'_K = 504\ \mathrm{cm}^{-1}$ für $K' = 4$ bei Erhaltung des Drehimpulses stark abgebremst werden muß. Wie schon früher[4]) entwickelt wurde, ist dann die Zerfallswahrscheinlichkeit geringer.

Da der Term $3p\pi\,{}^3\Pi_b$ in bezug auf die Ionisierungsgrenze genau festgelegt ist, können wir auch die Lage der Prädissoziationsstelle recht gut an sie anschließen. Nach den Tabellen von Richardson[5]) berechnen wir für die Termwerte des letzten scharfen und des ersten diffusen Niveaus:

$3p\pi\,{}^3\Pi\ (v' = 0, K' = 0)\ \ldots\ldots = 12724{,}7\ \mathrm{cm}^{-1}$ unter der Ionisierungsgrenze

$F'(0) - F'(1)\ (v' = 0)\ \ldots\ldots = 59{,}66\ \mathrm{cm}^{-1}$	Schwingung und Rotation	
$G'_3 - G'_0\ (K' = 1)\ \ldots\ldots = 6350{,}00\ \mathrm{cm}^{-1}$		
$F'(1) - F'(3)\ (v' = 3)\ \ldots\ldots = 254{,}39\ \mathrm{cm}^{-1}$		
	6664,05	

[1]) O. W. Richardson, Monogr. S. 178. — [2]) G. H. Dieke u. R. W. Blue, Phys. Rev. **47**, 261, 1935. — [3]) H. Beutler, ZS. f. physik. Chem. (B) **29**, l. c. S. 317. — [4]) H. Beutler, ZS. f. physik. Chem. (B) **29**, l. c. S. 326. — [5]) O.W. Richardson, S. 168—171, 179, 181.

Letzter scharfer Term: $3p\pi^3$ ($v' = 3$, $K' = 3$)	$= 6060{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$	unter H_2^+ ($v = 0$, $K = 0$)
Erster diffuser Term: $3p\pi^3$ ($v = 3$, $K' = 4$)	$= 5861{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$	

Prädissoziation $H_2^* \rightarrow H + (2n\text{-})H$ . . $= 6053 \pm 12\ \mathrm{cm}^{-1}$
(aus Teil I und Teil III)

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind:

1. Die Dissoziationsgrenze für angeregte H_2^*-Terme in die Atome $H + (2n\text{-})H$ liegt zwischen 6061 und 5862 cm^{-1} ($\pm$ 2 cm^{-1}) unterhalb der Ionisierungsgrenze H_2^+ ($v = 0, K = 0$).

2. Aus den ultravioletten Spektren war für den Abstand der beiden Grenzen 6053 $\pm$ 12 cm^{-1} gefunden worden. Wenn die Extrapolation der Seriengrenze aus $3p\,^3\Pi$, $4p\,^3\Pi$, $5p\,^3\Pi$ richtig ist, liegt der letzte scharfe Term $v' = 3$, $K' = 3$ des Zustandes $3p\pi\,^3\Pi_d$ nur 7 ($\pm$ 12) cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsgrenze.

3. Wenn wir der Berechnung der Seriengrenze aus der Rydberg-Ritz-Formel gar kein Gewicht beilegen, können wir aus dem Einsatz der Prädissoziation und den Beobachtungen im Singulettsystem die Lage der Termgruppe relativ zur Seriengrenze auf $\pm$ 100,0 cm^{-1} festlegen. Der Term $3p\,^3\Pi_u$ liegt dann bei 12820 $\pm$ 100 cm^{-1} und $2s\,^3\Sigma_g$ bei 29440 $\pm$ 100 cm^{-1} unterhalb H_2^+.

Der plötzliche Abbruch tritt aber lediglich in den R- und P-Zweigen auf, die Q-Zweige sind bis zu höheren Schwingungstermen und zu höheren Rotationstermen als scharfe Linien entwickelt[1]).

Nach Dieke und Blue erfolgt der Zerfall des Terms $3p\,^3\Pi_u$ in das Kontinuum eines Terms $^3\Sigma_u$. Auf diese Weise finden lediglich die $^3\Pi_d$-Teilniveaus auch „Rotationszustände" gleicher Symmetrie im Kontinuum vor, dagegen nicht die $^3\Pi_c$-Teilniveaus. Es gibt für die Symmetrie $^3\Sigma_u$ nur Abstoßungspotentialkurven, die in $H + (2n\text{-})H$ einlaufen: $2s\sigma\,^3\Sigma_u$ und $3p\sigma\,^3\Sigma_u$, der homolog zu dem Heitler-Londonschen Abstoßungsterm $2p\sigma\,^3\Sigma_u$ ist. Es läßt sich nicht entscheiden, ob einer dieser beiden Terme (oder der Term $2p\sigma\,^3\Sigma_u$ selbst) die Prädissoziation bewirkt. Im Gegensatz zum Singulettsystem des H_2 gibt es hier kein Kontinuum, wie es sich dort an die Schwingungsfolge $2p\sigma\,^1\Sigma_u$ anschließt.[2])

[1]) Monogr. S. 166—167; G. H. Dieke u. R. W. Blue, Phys. Rev. **47**, 261, 1935. — [2]) Der Term $3p\pi\,^3\Pi_u$ „darf" natürlich mit allen seinen Rotationszuständen in das Kontinuum über $2p\pi\,^3\Pi_u$ prädissoziieren; es ist deshalb noch an die

Die oberen Niveaus der Q-Zweige des Systems $3p\,^3\Pi_u \rightarrow 2s\,^3\Sigma_g$ sind bis zur Höhe der Ionisierungsspannung entwickelt. Der Term $v' = 6$ ($K' = 1$) liegt 1034,25 cm^{-1} unterhalb dieser Grenze, seine Rotationsniveaus $K' = 1$, 2 und 3 sind durch 17 Q-Linien gesichert. Dagegen liegt $v' = 7$ ($K' = 1$) schon 500 cm^{-1} oberhalb der Ionisierungsgrenze. Die Autoionisierung kann in den Termen $v' = 7$, 8, 9 auftreten. Von diesen sind lediglich Q (1)-Linien mit Sicherheit beobachtet worden. Über die beiden angegebenen[1]) Linien Q (3) von $v' = 7$ und das Fehlen der Q-Linien in höheren Schwingungstermen schreibt uns Herr Prof. O. W. Richardson freundlicherweise folgendes:

„As regards the Q (3)-lines of $3p\,^3\Pi \rightarrow 2s\,^3\Sigma$ at $v' = 8$ and 9 I am fairly sure that Das and I looked for them without finding anything suitable when we were working at these bands in 1928. As regards the Q (3)-lines at $v' = 7$ it is possible to say the following: (7 → 4), Q (3) 20419,64 (0) is also (0 → 2), $^1L \rightarrow 2p\,^1\Sigma$, P (1) which letter undoubtedly requires practically all the strength, so that the reality of (7 → 4), Q (3) is doubtful. In any event it is extremely weak. (7 → 5), Q (3) 18437,81 (2) is also (0 → 0), $4d\,^1\Pi_b \rightarrow 2p\,^1\Pi$, R (2). According to Davidson's wave-mechanics calculations (Proc. Roy. Soc. London (A) 133, 592, 1932) this line seems to be about 40 — 50 % too strong as (0 → 0), $4d\,^1\Pi_b \rightarrow 2p\,^1\Pi$, R (2); but I am not sure that the combined possible errors of his wavemechanics calculations and of Kapuscinski and Eymers' intensity measurements may not amount to the whole discrepancy. It is clear at any rate that most of the strength belongs to the $4d\,^1\Pi_b$ line. It is also possible that it coincides with an unclassified line (there are still some of these in this region). On the whole the evidence for the reality of (7 → 5), Q (3) cannot be said to be very strong."

Es ist also notwendig, eine Deutung für das isolierte Auftreten der Q (1)-Linien, d. h. der Rotationsterme $K_c' = 1'$ zu suchen. Herr R. de L. Kronig war so freundlich, diese Erscheinung zu überlegen und schreibt uns folgendes:

„Vom Elektronen- und Kernspin darf gänzlich abgesehen werden. Anfänglich liegt ein Wasserstoffmolekül mit Elektronendrehimpuls $\Lambda = 1$ um die Kernverbindungslinie und totalem Drehimpuls K vor. Seine Eigenfunktion heiße Φ'. Nach der Autoionisation sei die Eigen-

Möglichkeit zu denken, daß für die K_c'-Teilniveaus infolge besonderer Lage der Eigenfunktionen dieser Übergang nicht stattfindet, wenn er energetisch auftreten darf, daß er hingegen für die K_d'-Terme schnell abläuft.

[1]) Monogr. S. 166—167.

funktion Φ''. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch ein Integral $\int \Phi' V \Phi'' \mathrm{d}\tau$ bestimmt. Φ'' entspricht eigentlich anderen Koppelungsverhältnissen als Φ', da das Elektron ins Unendliche fliegt. Man hat aber Φ'' nur für solche Werte der Koordinaten nötig, wo sich das Elektron in der Nähe der Kerne befindet, denn nur dort ist Φ' von Null verschieden. Deshalb dürfen wir auch Φ'' mit derselben Koppelung ansetzen wie Φ'.

Wir können jetzt auf die Autoionisation dieselben Auswahlregeln anwenden, die von der Prädissoziation bekannt sind, nämlich

$$\Delta K = 0, \quad \Delta \Lambda = -1, \ 0, \ +1$$

(wobei also im Endzustand in K und Λ das wegfliegende Elektron einbegriffen ist). Ist nun $K = 1, \Lambda = 1$, so gibt es zwei Arten von Sprüngen, nämlich nach $K = 1, \Lambda = 0$ und nach $K = 1, \Lambda = 1$. Für $K > 1$ kommen dazu noch die Sprünge nach $K, \Lambda = 2$. Falls nun durch die Art des Überlappens von Φ' und Φ'' die letztgenannten Sprünge viel wahrscheinlicher als die anderen sind, ist Ihre Beobachtung erklärt. $\Lambda = 2$ würde bedeuten, daß das wegfliegende Elektron einen Drehimpuls $l \geqq 2$ besitzt, also wahrscheinlich ein d-Elektron wird.

Man kann die Sachlage auch so ausdrücken: Das ursprünglich nicht rotierende Wasserstoffmolekül im Zustand $2p\,{}^1\Pi_u$ mit $K = 1$ müßte bei dem Wegfliegen des Elektrons als d-Elektron mit $l = 2$ notwendig ein rotierendes Molekülion ergeben, da sonst der Drehimpuls des Gesamtsystems nicht 1 bleiben könnte. Nach dem Franck-Condonschen Prinzip ist das aber nicht möglich. Warum das Elektron als d-Elektron wegfliegt, wäre natürlich nur aus einer sehr lästigen Untersuchung der Funktionen Φ' und Φ'' zu ersehen."

Es ist also anzunehmen, daß für die Autoionisierung angeregter H_2^*-Terme in H_2^+ + d-Elektron eine besonders hohe Wahrscheinlichkeit besteht. Von dieser Deutung werden wir unten Gebrauch machen.

Sicher ist, daß in manchen Termfolgen noch scharfe Rotationsterme oberhalb der Ionisierungsspannung auftreten. Unsere Aufnahmen des ultravioletten Absorptionsspektrums zeigen auch im Singulettsystem in diesem Gebiet noch diskrete Terme.

In dem nächsthöheren Elektronenterm dieser Folge $1p^3\Pi_u$ liegt nur das Schwingungsniveau $v' = 0$ unterhalb der Prädissoziationsgrenze. Alle höheren Schwingungsterme können zerfallen, trotzdem sind noch einige Linien der R- und P-Zweige[1]) beobachtet worden. Möglicherweise finden

[1]) Monogr. S. 174, 175.

diese schließlich in anderen Termsystemen Platz. (Allerdings machen sich die Linien des entsprechenden Singulettsystems $4p\,{}^1\Pi_u$ nicht durch besondere Linienbreite im Ultraviolettspektrum bemerkbar.) — Die oberen Niveaus der Q-Zweige dieses Zustandes sind oberhalb der Prädissoziationsstelle in $v' = 1, 2, 3, \ldots$ durch gut entwickelte Bandensysteme belegt. Die Ionisierungsgrenze wird mit $v' = 4$ überschritten (genauer: dicht oberhalb $v' = 3$, $K' = 5$). Die Q-Zweige für $v' = 4$ und 5 sind aber als scharfe Linien beobachtet worden[1]). Der Zerfall dieser angeregten Terme mit $K' > 1$ in $H_2^+ + e$ findet also nicht statt.

Der homologe höhere Zustand $5p\,{}^3\Pi$ liegt bei 4496 cm^{-1}, also mit allen Schwingungsternen oberhalb der Prädissoziationsgrenze 6053 cm^{-1}. Für $v' = 0$ und 1 sind R- und P-Linien bekannt[2]). Die Q-Linien reichen von $v' = 0$ bis 3. Dicht oberhalb von $v' = 2$, $K' = 2$ wird die Ionisierungsgrenze überschritten; trotzdem sind die Q-Linien zu $v' = 2$, $K' = 3, 4, 5$ und zu $v' = 3$, $K' = 1$ bis 4 beobachtet[3]) worden.

Die Ergebnisse sind zusammenzufassen:

1. In den Termen $4p\,{}^3\Pi$ und $5p\,{}^3\Pi$ findet keine Prädissoziation statt; oberhalb dieser Grenze sind Terme für R-, P- und Q-Zweige aufgefunden.

2. Oberhalb der Ionisierungsgrenze sind noch zahlreiche Terme für Q-Linien bekannt.

3. In $3p\,{}^3\Pi$ findet Prädissoziation für alle K_d'-Terme und Autoionisation der Terme $K_c' > 1$ statt.

Der Unterschied ist wohl dadurch zu erklären, daß die Schwingungseigenfunktionen in den höheren Elektronenzuständen (wegen der geringen Werte v') weniger ausgedehnt sind als in $3p\,{}^3\Pi$, wodurch die Interferenz mit den kontinuierlichen Eigenfunktionen geringer wird.

Es seien noch die anderen Terme besprochen, die mit $2s\,{}^3\Sigma_g$ kombinieren. Der obere Elektronenzustand der „*Yellow-Bands*“[4]) reicht mit $v' = 2$ und $K' = 4$ bis zu 6400,61 cm^{-1} unterhalb von H_2, also nicht bis ins Gebiet der Prädissoziation. Im gleichen diskreten Gebiet liegt auch der oberste Term $v' = 2$, $K' = 4$ des Zustandes ^3D [5]). Dagegen liegt vom Zustand[6]) ^3E das Niveau $v' = 0$ noch im diskreten Gebiet, $v' = 1$ aber oberhalb der Prädissoziationsgrenze. Beim Zustand[7]) ^3F schließlich liegen alle Schwingungsniveaus im Prädissoziationsgebiet, und $v' = 3$ liegt sogar oberhalb der Ionisierungsgrenze. Für die Elektronenzustände der beiden

[1]) Monogr. S. 173. — [2]) Monogr. S. 176—177. — [3]) Monogr. S. 176. — [4]) O. W. Richardson u. T. B. Rymer, Proc. Roy. Soc. London (A) **147**, 272, 277, 1934. — [5]) Ebenda S. 278. — [6]) Ebenda S. 281. — [7]) Monogr. S. 188.

letzten Systeme vermuten Richardson und Rymer die Strukturen $^3E = 1s\sigma\ 4f\sigma\ {}^3\Sigma_u$ und $^3F = 1s\sigma\ 5f\sigma\ {}^3\Sigma_u$.

Weiter kombinieren noch die beiden Zustände $3p\ {}^3\Sigma_u$ und $4p\ {}^3\Sigma_u$ mit dem Term $2s\ {}^3\Sigma_g$. Der oberste Term[1]) von $3p\ {}^3\Sigma_u$ ist $v' = 6$, $K' = 3$; er liegt bei 7303 cm^{-1} noch im diskreten Gebiet, und ebenso der oberste Term[2]) $v' = 1$, $K' = 2$ von $4p\ {}^3\Sigma_u$ bei 6515 cm^{-1}.

Damit ist diese Termgruppe erschöpfend behandelt.

Terme mit Übergängen zu $2p\pi\ {}^3\Pi_u$.

Die zweite Termgruppe, die mit dem übrigen nicht kombiniert, hat als tiefen Zustand $2p\pi\ {}^3\Pi_u$ gemeinsam, und als höhere Terme *gerade* Zustände des Triplettsystems. Der Anschluß an die Seriengrenze kann hier nicht so gut erfolgen wie in der vorigen Gruppe, denn es sind nirgends drei homologe Terme für eine Rydberg-Folge bekannt. Allerdings gehört der tiefe Term $2p\ {}^3\Pi_u$ in die Serie $3p\ {}^3\Pi_u$, $4p\ {}^3\Pi_u$, $5p\ {}^3\Pi_u$ aus der vorigen Gruppe, aber es ist kaum möglich, durch Extrapolation zu $n = 2$ den Anschluß zu sichern. (Dies gelingt schon in den Atomspektren für die tiefsten Terme sehr schlecht.) Richardson hat dem so berechneten Wert 29503 cm^{-1} kein Vertrauen gewährt[3]), weil er 29635 cm^{-1} aus Rydberg-Formeln für folgende Paare erhält: $3d\ {}^3\Delta$ und $4d\ {}^3\Delta$, $3d\ {}^3\Pi$ und $4d\ {}^3\Pi$, $3d\ {}^3\Sigma$ und $4d\ {}^3\Sigma$. Wir erinnern uns allerdings daran, daß dieses Verfahren im Singulettsystem einen um 140 cm^{-1} zu hohen Betrag für die Grenze ergeben hat. Um die Richtigkeit der Bestimmung in der vorliegenden Termgruppe zu beurteilen, verfolgen wir die Wirkung der Zerfallsgrenzen auf die Termserien.

Besonders interessant ist das Bandensystem $3s\ {}^3\Sigma_g - 2p\ {}^3\Pi_u$, das Richardson und Rymer[4]) kürzlich analysiert haben. Der Term $v' = 3$, $K' = 1$ in $3s\ {}^3\Sigma_g$ ist durch vier Linien belegt, dagegen sind die Linien für $v' = 4$ sämtlich zweifelhaft. Wir berechnen die Lage des Terms $v' = 3$, $K' = 1$.

Nach Richardson[5]) liegt $2p\pi\ {}^3\Pi_u$ ($v'' = 0$, $K'' = -\frac{1}{2}$ bei 29635 cm^{-1} unter H_2^+ ($v = 0$, $K = -\frac{1}{2}$). Da in H_2^+ nach der neuesten Berechnung von Sandeman[6]) $B_0 = 29{,}13\ cm^{-1}$ beträgt[7]) und in $2p\pi\ {}^3\Pi_u$: $B_0'' = 30{,}2\ cm^{-1}$ ist, können wir die Korrektur von $^1{}_4(B_0 - B_0'') + 0{,}25\ cm^{-1}$ für die Umrechnung auf die Rotationsformeln der Wellenmechanik hier vernachlässigen. Es liegt also auch $v'' = 0$, $K'' = 0$ des $2p\ {}^3\Pi_u$ bei 29635 cm^{-1} unterhalb von H_2^+ ($v = 0$, $K = 0$).

[1]) Monogr. S. 188. — [2]) Monogr. S. 189. — [3]) Monogr. S. 243, 327. — [4]) O. W. Richardson u. T. B. Rymer, l. c. S. 40. — [5]) Monogr. S. 327. — [6]) I. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **55**, 72, 1935. — [7]) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 503, 1935.

Das oberste scharfe Niveau $3s\ ^3\Sigma_g$ ($v' = 3$, $K' = 1$) berechnen wir nach:

Zustand $2p\ ^3\Pi_u$	$F''(1)$ in $v'' = 0$	60,5 cm^{-1}
	$G_0'' - G_3''$ in $K'' = 1$ . . .	6653 65 „
$Q(1)$-Linie in $(3 \rightarrow 3)$		16772,74 „
Lage $3s\ ^3\Sigma_g$ ($v' = 3$, $K' = 1$) über $2p\ ^3\Pi_u$.		23486,9 cm^{-1}
Lage des $2p\ ^3\Pi_u$ ($v' = 0$, $K' = 0$) unter H_2^+ .		29635 „
Oberster Term unter H_2^+		6148 cm^{-1}

Der höchste beobachtete scharfe Term in $3s\ ^3\Sigma_g$ liegt also 6148 cm^{-1} unter der Ionisierungsgrenze, und der nächste Rotationsterm $K' = 2$ würde[1]) 105 cm^{-1} höher liegen, also bei 6043 cm^{-1} unter H_2^+. Aus dem Ultraviolettspektrum bestimmten wir die Dissoziationsgrenze zu 6053 $\pm$ 12 cm^{-1} unterhalb H_2^+. Es stimmt also damit überein, daß der nächste Rotationsterm $v' = 3$, $K' = 2$ zerfällt. Vielleicht können noch diffuse Emissionslinien gefunden werden, die von ihm ausgehen.

Diese *neue Prädissoziationsstelle* zwischen $K' = 1$ und $K' = 2$ legt den Term $2p\ ^3\Pi_u$ und alle seiner Gruppe auf $\pm$ 53 cm^{-1} genau fest; es ergibt sich 29592 $\pm$ 53 cm^{-1}. Diese Einschränkung schließt schon den Wert 29503 cm^{-1} aus, der für $2p\ ^3\Pi_u$ aus der Extrapolation von $np\ ^3\Pi_u$ auf $n = 2$ erhalten wurde[2]). Der Wert 29635 cm^{-1} (Richardson) liegt innerhalb des Bereichs 29540 bis 29645 cm^{-1}, der aus der Lage der Prädissoziation für $2p\ ^3\Pi_u$ folgt: er liegt allerdings dicht bei der oberen möglichen Grenze, und wir erinnern uns, daß im Singulettsystem die gleiche Bestimmungsart einen zu hohen Wert der Terme geliefert hatte.

Der nächste homologe Term $4s\ ^3\Sigma_g$ würde mit $v' = 0$ bei 7050 cm^{-1} liegen, also noch im diskreten Gebiet. Es ist noch keine Bande für ihn in Anspruch genommen worden[3]).

Zahlreiche Übergänge führen zu den Termen, die sich aus der Anregung eines Elektrons zu $3d$ oder $4d$ ableiten: $nd\sigma\ ^3\Sigma_g$, $nd\pi\ ^3\Pi_{ab}$, $nd\delta\ ^3\Delta_{ab}$; Richardson und Rymer[4]) haben viele neue Banden analysiert und die Schwingungsserien dieser Elektronenzustände beträchtlich ausgedehnt. Auffallenderweise liegen noch Schwingungsniveaus mit zahlreichen scharfen Rotationslinien in einem Gebiet, in dem schon die Prädissoziation möglich ist. Keiner der Terme mit einem zu $3d$ angeregten Elektron zerfällt. Die Symmetriebedingungen für den Übergang in die Kontinua der zweiquantigen Zustände gehen aus den folgenden Tabellen hervor, in denen die

[1]) Aus Analogie zu $v' = 0, 1, 2$ siehe O. W. Richardson u. T. B. Rymer, l. c. S. 41. — [2]) Siehe oben S. 104. — [3]) Siehe unten S. 110. — [4]) O. W. Richardson u. T. B. Rymer, l. c. S. 26.

Eigenschaften s bzw. a und $+$ bzw. $-$ für die geradzahligen (g) bzw. ungeradzahligen (u) Werte K der Rotationsterme verzeichnet sind.

Kontinua schließen sich an die Termserien an:

1.	$2s\sigma\ {}^3\Sigma_g^+$	$(g)\ s, +$	$(u)\ a, -$
2.	$(2p\sigma\ {}^3\Sigma_u^+$	$(g)\ a, +$	$(u)\ s, -)$
3.	$2p\pi\ {}^3\Pi_u^+$	$(g)\ a, +$	$(u)\ s, -$
4.	$2p\pi\ {}^3\Pi_u^-$	$(g)\ s, -$	$(u)\ a, +$

Dagegen haben die Termserien der stabilen nd-Zustände folgende Rotationsniveaus:

5.	$nd\sigma\ {}^3\Sigma_g^+$	$(g)\ s, +$	$(u)\ a, -$
6.	$nd\pi\ {}^3\Pi_{g\,(a)}^+$	$(g)\ s, +$	$(u)\ a, -$
7.	$nd\pi\ {}^3\Pi_{g\,(b)}^-$	$(g)\ a, -$	$(u)\ s, +$
8.	$nd\delta\ {}^3\Delta_{g\,(a)}^+$	$(g)\ s, +$	$(u)\ a, -$
9.	$nd\delta\ {}^3\Delta_{g\,(b)}^-$	$(g)\ a, -$	$(u)\ s, +$

Die Anwendung der Kronigschen Auswahlregeln zeigt, daß die Terme 5 und 6 in ein Kontinuum (und zwar in das über 1) prädissoziieren dürfen. Dagegen müssen 7 und 9 wegen $\Delta K = 0$, $s \to s$ und $+ \to +$ stabil sein und 8 wegen der zusätzlichen Regel $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$.

Die Stabilität der Terme 5 und 6 ist wohl nur durch eine mangelnde Überlappung der Eigenfunktionen dieser Zustände mit jenen aus dem Kontinuum über 1 zu erklären. — Die Terme 7, 8 und 9 könnten weit oberhalb der Prädissoziationsstelle in die Abstoßungskurven aus $2p\pi\ {}^3\Pi_g$ übergehen.

In der folgenden Tabelle sind die obersten gutgesicherten Terme der einzelnen Elektronenzustände bezeichnet und mit ihrer Lage unterhalb der Ionisierungsgrenze angegeben. Es ist daraus zu erkennen, daß die Dissoziationsgrenze, die 6053 cm^{-1} unter der Ionisierung liegt, überall überschritten wird. In allen diesen Zuständen findet keine Prädissoziation statt.

Am größten ist die Anregungsenergie in dem Term $4d\delta\ {}^3\Delta_a$, $v' = 8$, $K' = 4$; sie überschreitet sogar die Ionisierungsenergie des H_2. Rein energetisch gesehen könnte in diesem Term also *Autoionisierung* stattfinden. Erst durch die Auswahlregeln für ΔK bei diesem Vorgang [1]) wird die Stabilität des Terms verständlich.

Bei der Autoionisierung wird nämlich ein $d\delta$-Elektron abgespalten, wodurch der Wert $\Delta = 2$ in $4d\delta\ {}^3\Delta$ des H_2^* auf $\Delta = 0$ in ${}^2\Sigma_g$ des H_2^+ zurück-

[1]) H. Beutler u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **100**, 80, 1935.

System	Oberster Term	Termlage, bezogen auf H_2^+		
		$v=0;\ K=0$	$v=0;\ K$	K
$3d\sigma\ ^3\Sigma_g$	$v'=4,\ K'=3$	5316,5 cm^{-1}		
$3d\pi\ ^3\Pi_a$	$v'=4,\ K'=3$	4624 „		
$3d\pi\ ^3\Pi_b$	$v'=4,\ K'=4$	4587 „		
$3d\delta\ ^3\Delta_a$	$v'=4,\ K'=3$	3807 „		
$3d\delta\ ^3\Delta_b$	$v'=4,\ K'=4$	3631 „		
$4d\sigma\ ^3\Sigma_g$	$v'=3,\ K'=3$	1013 „		
$4d\pi\ ^3\Pi_a$	$v'=3,\ K'=5\,(a)$	+ 15 „	+ 362	(3)
$4d\pi\ ^3\Pi_b$	$v'=3,\ K'=5\,(s)$	+ 352 „	+ 926	(4)
$4d\ ^3\Delta_a$	$v'=3,\ K'=4\,(s)$	− 149 „	+ 25	(2)
$4d\ ^3\Delta_b$	$v'=3,\ K'=4\,(a)$	+ 135 „	+ 482	(3)

geht. Damit kann K' in einen Wert K des H_2^+ übergehen, der um $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$ geändert ist. Die in den Molekülen mit zwei gleichen Kernen vorhandene Symmetrie (*symmetrisch* oder *antisymmetrisch*) muß beim strahlungslosen Zerfall gewahrt bleiben. Da in der Rotationsfolge $^3\Delta_a$ die Terme mit *geradz*ahligem K' die *symmetrischen*[1]) sind, dürfen diese nur in *geradz*ahlige Rotationsterme des H_2^+-Ions übergehen, d. h. es gilt die Regel $\Delta K = 0, \pm 2$. (Andererseits haben die Teilniveaus $^3\Delta_b$ für die *ungeradz*ahligen Werte K' *symmetrische* Verknüpfung der Kernbahnkoordinaten. Für alle K' von $^3\Delta_b$ gilt deshalb bei der Autoionisation die Regel $\Delta K = \pm 1$.) In der letzten Spalte der Tabelle sind die Werte für K des Molekülions angegeben, in welche die obersten, sicher beobachteten, diskreten H_2^*-Niveaus nach diesen Regeln durch Autoionisation zerfallen können. In der vorletzten Spalte sind die Termwerte in cm^{-1} aufgeführt, welche die obersten H_2^*-Niveaus in bezug auf diese jeweils in K rotierenden H_2^+-Molekülionen als Zerfallsgrenze besitzen.

Von besonderem Interesse ist der Term $4d\delta\ ^3\Delta_a$, $v'=3$, $K'=4$, da er dicht unterhalb *seiner* Autoionisierungsgrenze (H_2^+, $^2\Sigma_g$, $v=0$, $K=2$) liegt. Wir machen die Annahme, daß in den $^3\Delta$-Termen die Autoionisierung stattfinden würde, wenn sie nach den Auswahlregeln und energetisch erlaubt ist. Ein Beleg dafür sind die Überlegungen de Kronigs[2]), für die isolierten Q (1)-Linien in $3p\ ^3\Pi_g$ ($v' \geqq 6$).

[1]) O. W. Richardson u. T. B. Rymer, l. c. S. 30. — [2]) Oben S. 102.

Die Einzelheiten der Berechnung sind:

Übergang: $4d\,^3\Delta_g$ $(v'=3,\ K'=4) \rightarrow 2p\,^3\Pi_u$ $(v''=3,\ K''=4)$

Linie $Q(4)$ . . . . . $= 22604{,}57$ cm^{-1}

Lage: $2p\,^3\Pi_u$ $(v''=0, K''=0)$ $= 29635$ cm^{-1} unter H_2^- $(v=0,\ K=0)$

$F''(1),\ v''=0$ . . . . $= 60{,}5$ cm^{-1}
$G_3'' - G_1'',\ K''=1$ . . . $- 6653{,}65$ ..
$F''(4) - F''(1),\ v''=3$ $- 465{,}22$ ..
$= 7179{,}37$ cm^{-1} } in $2p\,^3\Pi_u$

Lage: $2p\,^3\Pi_u$ $(v''=3, K''=4)$ $= 22455{,}63$ cm^{-1} unter H_2^- $(v=0,\ K=0)$

Linie $Q(4)$ . . . . . $= 22604{,}57$,,

Lage: $4d\,^3\Delta_g$ $(v'=3,\ K'=4)$ $= 148{,}94$ cm^{-1}
$F(2)$ in H_2^+, $v=0$ . . $= 174.0$ .. } über H_2^+ $(v=0,\ K=0)$

Lage: $4d\,^3\Delta_g$ $(v'=3,\ K'=4)$ $= 25$ cm^{-1} unter H_2^+ $(v=0,\ K=2)$

Daraus ergibt sich eine neue Einschränkung für die Lage von $2p\,^3\Pi_u$ und damit für die gesamte Teilgruppe von Elektronentermen. Würde die Gruppe um mehr als 25 cm^{-1} relativ zur Ionisierungsgrenze nach oben geschoben, so würde der oberste Term in den Autoionisierungsbereich gelangen und — wie wir annehmen — zerfallen. So ist der Verschiebung zu kleineren Termwerten eine Grenze gesetzt.

Für die Verschiebung zu größeren Termwerten sehen wir eine Beschränkung in der Tatsache, daß das nächste Rotationsniveau $K'=5$ nicht mehr beobachtet wurde. Da es ein *antisymmetrischer* Term ist, könnten seine Linien noch eine gewisse Intensität zeigen. Seine Lage ist berechenbar zu 30140 cm^{-1} über $2p\ ^3\Pi_u$ $(v''=0,\ K''=0)$, er könnte in H_2^-, $K=3$ autoionisieren, der 29982 cm^{-1} über dem gleichen Niveau liegt; für die Relativbewegung H_2^+ gegen e blieben dann noch 158 cm^{-1} übrig. Der Verschiebung zu größeren Termwerten ist also die Grenze < 158 cm^{-1} gesetzt.

Wenn wir für die Termbestimmung der Gruppe dieses Ergebnis mit jenem[1]) aus der Prädissoziation in $3s\,^3\Sigma_g$ zusammenfassen, erhalten wir folgende Einschränkungen für die Lage des tiefen Terms $2p\,^3\Pi$ $(v''=0,\ K''=0)$:

aus Prädissoziation	29540	bis	29645 cm^{-1}
,, Autoionisierung	29610	,,	29793 ,,
,, beiden Prozessen	29610	bis	29645 cm^{-1}
also	29628	±	18 cm^{-1}
Lage nach Richardson	29635 cm^{-1}		

[1]) Oben S. 105.

Unsere Festlegung ist durch eine günstige Lage der letzten Terme auf $\pm$ 18 cm^{-1} genau möglich, und in diesem Bereich liegt, nur 7 cm^{-1} von der Mitte entfernt, der Wert 29635 cm^{-1} von Richardson, den wir deshalb — und damit alle Terme dieser Gruppe — unverändert übernehmen können.

Auch der *Abstand der beiden Zerfallsgrenzen* voneinander wird durch diese Beobachtungen eingeschränkt:

Der Minimalwert für diesen Abstand $\Delta\nu$ ist die Differenz zwischen dem ersten prädissoziierenden Term $3s\,{}^3\Sigma_g$, $v' = 3$, $K' = 2$ bei 6043 cm^{-1} und dem letzten nicht autoionisierenden $4d\Delta_a$, $v' = 3$, $K' = 4$ bei 25 cm^{-1} [unter „seiner" Grenze[1])], also nach Abzug von $F(2)$ in H_2^+: $\Delta\nu_{min} = 6018$ cm^{-1}. Andererseits ist der Maximalwert für $\Delta\nu$ die Differenz zwischen dem letzten nicht prädissoziierenden Term $3s\,{}^3\Sigma_g$, $v' = 3$, $K' = 1$ bei 6148 cm^{-1} und dem ersten autoionisierenden $4d\Delta_a$, $v' = 3$, $K' = 5$ bei — 158 cm^{-1}, also $\Delta\nu_{max} = 6306$ cm^{-1}.

Diese Einschränkung $\Delta\nu = 6018$ bis 6306 cm^{-1} können wir zusammenstellen mit jener, die wir für die Lage der Prädissoziationsgrenze in der anderen Gruppe des Triplettsystems[2]) aus den Fulcher-Banden erhalten haben: $\Delta\nu = 5862$ bis 6060 cm^{-1}. Es ergibt sich insgesamt:

1.	$\Delta\nu = 6018 - 6306$ cm^{-1}	($\pm$ 1 cm^{-1})
2.	$\Delta\nu = 5862 - 6060$ „	($\pm$ 2 cm^{-1})
Aus Triplettsystem .	$\Delta\nu = 6018 - 6060$ cm^{-1}	($\pm$ 2 cm^{-1})
„ Ultraviolett . .	$\Delta\nu = 6053 \pm 12$ cm^{-1}	

Die Festlegung des Abstandes der beiden verschiedenen Zerfallsgrenzen gelingt also infolge günstiger Lage der Terme sehr weitgehend. Wenn wir nicht von der Deutung des Abbruchs der Rotationsstruktur in $4d\,{}^3\Delta_a$ als Autoionisierung Gebrauch machen und dafür die Termbestimmung Richardsons (mit einem auf $\pm$ 10 cm^{-1} geschätzten Fehler) neben der Prädissoziation in $3s\,{}^3\Sigma$ als richtig annehmen, so erhalten wir die Grenzen (1a):

1a.	$\Delta\nu = 6043 - 6148$ cm^{-1}	($\pm$ 10)
2.	$\Delta\nu = 5862 - 6060$ „	($\pm$ 2)
	$\Delta\nu = 6035 - 6060$ cm^{-1}	($\pm$ 2)
	$= 6048 \pm 15$ cm^{-1}	

Diese Bestimmungen werden später angewendet werden.

Von den anderen Elektronentermen dieser Gruppe ist besonders der Term ${}^3A$ von Richardson und Rymer[3]) interessant, den diese Autoren

[1]) Da das Auswahlprinzip bei der Autoionisierung feststeht, können wir hier die Rotation in H_2^+ gleich in Abzug bringen. — [2]) Siehe oben S. 100. — [3]) O. W. Richardson u. T. B. Rymer, l. c. S. 255—270.

wegen der Größe seiner Rotationskonstanten gern als $4s\,{}^3\Sigma_g$ ins System eingefügt hätten. Da aber seine geradzahligen Rotationsterme antisymmetrisch sind, ist diese Möglichkeit verworfen worden.

Der Term ${}^3A$ liegt bei 70355 unter H_2^+, sein Schwingungsquant $\Delta G\,(\frac{1}{2})$ beträgt 2225 cm^{-1}, so daß alle Schwingungsterme oberhalb von $v' = 0$ prädissoziieren dürfen. Wenn in $4s\,{}^3\Sigma_g$ dieser Zerfall ebenso auftritt wie im niedrigeren $3s\,{}^3\Sigma_g$, so wären diskrete Niveaus lediglich in $v' = 0$ zu erwarten. Die Durchsicht der Teilbanden[1]) vom Term ${}^3A$, $v' = 0$ zu $2p\,{}^3\Pi_u$ scheint uns zu ergeben, daß die Intensitätsbeurteilungen für die Rotationslinien infolge zahlreicher Überlagerungen unsicher sind. Da ferner in $2p\,{}^3\Pi_u$ die Teilniveaus Π_a und Π_b sehr eng benachbart sind, ist es in dieser Teilbande vielleicht möglich, die Bezeichnung *symmetrisch* mit *antisymmetrisch* für die Liniengruppen zu vertauschen. Dadurch könnten im Ausgangsterm ${}^3A$, $v' = 0$ die *geradzahligen* Niveaus *symmetrisch* werden, und dieser Term kann vielleicht doch $4s\,{}^3\Sigma$, $v' = 0$ sein. Wenn die höheren Schwingungszustände $v' > 0$ des bisherigen Terms ${}^3A$ zu einem neuen System ${}^3A'$ zusammengefaßt werden, so erhält dieses den Termwert 4830 cm^{-1} und die effektive Quantenzahl 4,766. Auch hier bereitet die Zuordnung zu einem *geraden* Π-Term noch Schwierigkeiten, denn $3d\pi\,{}^3\Pi_g$ hat den Wert $n^* = 2{,}966$ und $4d\pi^3$ $n^* = 3{,}946$, so daß für $5d\,{}^3\Pi$ eine Lage bei 4500 cm^{-1} wahrscheinlicher wäre. Jedenfalls reichen die diskreten Terme von ${}^3A'$ in das Prädissoziationsgebiet und — wenn die beiden einzigen Linien $R\,(3)$ und $P\,(5)$ der $(4 \to 4)$-Teilbande reell sind — mit $v' = 4$ in das Gebiet über der Autoionisierungsgrenze.

Die übrigen neuen *geraden* Triplettsysteme von Richardson und Rymer[2]) ${}^3B$, ${}^3C$ und ${}^3G$ sind sämtlich im Gebiet zwischen beiden Zerfallsgrenzen gelegen, ohne einer dieser Grenzen nahe zu kommen. Ihre Deutung als ${}^3G = 1s\sigma\,5d\sigma\,{}^3\Sigma_a$ oder $1s\sigma\,5g\pi\,{}^3\Pi_a$, ${}^3C = 1s\sigma\,5d\delta\,{}^3\Delta_b$ oder $1s\sigma\,5d\pi\,{}^3\Pi_b$ steht mit dieser Stabilität in Einklang, und auch ${}^3B$ als Zustand mit zwei angeregten Elektronen kann stabil gegen die Prädissoziation sein.

Terme mit Übergängen zu $s\sigma\,{}^1\Sigma_g^+$.

In dieser Termgruppe des H_2 sind die Kenntnisse am dürftigsten. Die beiden Schwingungssysteme von $2p\,{}^1\Sigma_u$ und $2p\,{}^1\Pi_u$ bilden als Übergänge zum Grundterm $1s\sigma\,{}^1\Sigma_a$ Bandensysteme, die im Ultraviolett bei 1700 bis 850 Å liegen. Die oberen Schwingungsserien sind aber nicht zu genügend

[1]) O. W. Richardson u. T. B. Rymer, l. c. S. 256. — [2]) O. W. Richardson u. T. B. Rymer, l. c. S. 260—272.

hohen v'-Zahlen verfolgt, um eine gute Extrapolation der gemeinsamen Dissoziationsgrenze zu ermöglichen.

Die Kombinationslinien mit dem Term $2s\sigma\,{}^1\Sigma_g$ sind noch nicht gut gesichert[1]), so daß weder für diesen noch für höhere *ungerade* Zustände $3p\,{}^3\Pi_u$, $4p\,{}^1\Pi_u$, ... zuverlässige Rotationsanalysen diskreter Terme vorliegen. Aus dem ultravioletten Absorptionsspektrum[2]) wurden bisher lediglich unscharfe Rotationsniveaus von $3p\,{}^1\Pi_u$ erhalten, die jenseits der Prädissoziationsgrenze liegen.

Dagegen war es möglich, im Absorptionsspektrum bei 845 und 800 Å die Lage der Grenzen für die Prädissoziation[3]) und die Autoionisation[4]) in ihrer absoluten Lage über dem Grundzustand $1s\sigma\,{}^1\Sigma_g$, $v''=0$, $K''=0$ des H_2 zu bestimmen. Die gewonnenen Zahlen sind:

Zerfallsgrenze $H_2^* \rightarrow H_2 + (2n\text{-})H$ über Grundzustand .	$118376 \pm 6\ \mathrm{cm^{-1}}$
Zerfallsgrenze $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e$ über Grundzustand . . .	124429 ± 13 „
$\Delta\nu$ = Abstand der beiden Zerfallsgrenzen	$6053 \pm 12\ \mathrm{cm^{-1}}$

Der Fehlerbereich in der Bestimmung des Abstandes beider Zerfallsgrenzen ist geringer, weil die Differenzen von Wellenlängen auf den Aufnahmeplatten genauer vermeßbar sind als die Absolutwerte.

Terme mit Übergängen zu $2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ (und $2p\pi\,{}^1\Pi_u$).

Diese Gruppe umfaßt alle Banden aus dem sichtbaren Viellinien-Spektrum, die bisher analysiert und mit Sicherheit dem Singulettsystem zugeschrieben wurden.

Die oberen Zustände dieser Banden beginnen sämtlich (mit $v'=0$) im stabilen Bereich unterhalb der Prädissoziationsgrenze, und auch ihre höchsten bekannten Terme v', K' reichen fast nirgends darüber hinaus. Zur Berechnung der Termlagen in dieser Gruppe ist es notwendig, an den bei Richardson tabellierten Werten einige Korrekturen anzubringen, welche sowohl der neuen Rotationsindizierung als auch der neuen Grenzbestimmung Rechnung tragen.

Die Ionisierungsgrenze wurde zu $124429 \pm 13\ \mathrm{cm^{-1}}$ bestimmt, als Abstand der beiden rotationsfreien Terme $K''=0$, $K=0$. Bei Richardson ist $124569\ \mathrm{cm^{-1}}$ für den Abstand jener Terme angegeben, die jetzt als $K''=-\frac{1}{2}$, $K=-\frac{1}{2}$ zu bezeichnen wären. Die Korrektur für die neuen Rotationsnullpunkte ergibt sich aus den Berechnungen von Sandeman

[1]) O. W. Richardson, Nature **135**, 99, 1935. — [2]) H. Beutler, A. Deubner u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. l. c. — [3]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **39**, 400, 1927; H. Beutler, ZS. f. physik. Chem. (B) **29**, 315, 1935. — [4]) H. Beutler u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **100**, 80, 1936.

(l. c.) und den Beobachtungen von Jeppesen[1]) zu $F(0) - F''(0) = 7{,}28 - 14{,}84 = -7{,}56\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Lagen der angeregten Terme schließen wir mit Hilfe der Bandenanalyse an den Grundzustand an.

Zunächst gehen wir von $1s\sigma\,{}^1\Sigma_g$ zu $2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ über und benutzen dazu die Analyse von Jeppesen, der $\nu_0 = 90206{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$ angibt. Wir rechnen wieder auf die tiefsten Terme der neuen Rotationsformel $F_K = B_0 \cdot K(K+1)$ um. Mit $B_0'' = 59{,}354$ und $B_0' = 19{,}457\ \mathrm{cm}^{-1}$ ergibt sich $F'(0) - F''(0) = -9{,}98\ \mathrm{cm}^{-1}$. Dann liegt also der Term $2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ ($v = 0$, $K = 0$) bei $90196\ \mathrm{cm}^{-1}$ über dem tiefsten H_2-Term, oder $34233\ \mathrm{cm}^{-1}$ unter der neuen Ionisierungsgrenze.

In der folgenden Tabelle sind die höchsten Schwingungs- und Rotationsterme der angeregten Singulettzustände dieser Gruppe mit ihrer Lage unter der Ionisierungsgrenze $124429\ \mathrm{cm}^{-1}$ angegeben.

Höchste Terme v', K' der Singulett-Zustände des H_2 und ihre Lage unter H_2^+ ($v = 0$, $K = 0$).

$3\,{}^1C$	$1s\sigma\ 3d\sigma\,{}^1\Sigma_g$	$v' = 3,\ K' = 5$	6330,0 cm^{-1}
$3\,{}^1B$	$3d\pi\,{}^1\Pi_b$	$v' = 3,\ K' = 7$	5432,9 „
$3\,{}^1A$	$3d\pi\,{}^1\Pi_a$	$v' = 3,\ K' = 4$	6178,9 „
	$3d\delta\,{}^1\Delta_b$	$v' = 1,\ K' = 6$	8612,2 „
	$3d\delta\,{}^1\Delta_a$	$v' = 1,\ K' = 3$	9513,0 „
$4\,{}^1E + 4\,{}^1C$	$4d\sigma\,{}^1\Sigma_g$	$v' = 0,\ K' = 7$	6194,8 „
$4\,{}^1B + 4\,{}^1A + 4\,{}^1\Psi$	$4d\pi\,{}^1\Pi_b$	$v' = 0,\ K' = 4$	6558,2 „
	$4d\pi\,{}^1\Pi_a$	$v' = 0,\ K' = 4$	6333,1 „
$4\,{}^1\chi$	$4d\delta\,{}^1\Delta_b$	$v' = 0,\ K' = 4$	6079,5 „
	$4d\delta\,{}^1\Delta_a$	$v' = 0,\ K' = 4$	5904,3 „
$3\,{}^1O$	$3s\sigma\,{}^1\Sigma_g$	$v' = 2,\ K' = 5$	6436,8 „
$4\,{}^1O$	$4s\sigma\,{}^1\Sigma_g?$	$v' = 0,\ K' = 3$	6555,6 „
$3\,{}^1K$	$2p\sigma\ 2p\sigma\,{}^1\Sigma_g?$	$v' = 2,\ K' = 5$	8204,1 „
${}^1N$	$2p\sigma\ 2p\sigma\,{}^1\Sigma_g?$	$v' = 1,\ K' = 5$	6915,7 „
$4\,{}^1K$	$2p\sigma\ 2p\sigma\,{}^1\Sigma_g?$	$v' = 0,\ K' = 3$	6868,0 „
${}^1Q$	$2p\sigma\ 2p\pi\,{}^1\Pi_g?$	$v' = 1,\ K' = 3$	11973,6 „
${}^1L$	$2p\pi\ 2p\pi\,{}^1\Sigma_g?$	$v' = 2,\ K' = 3$	7421,2 „
${}^1M$	$2p\pi\ 2p\pi\,{}^1\Sigma_g?$	$v' = 2,\ K' = 4$	6599,8 „
λ 4143-Bande	$2p\pi\ 2p\pi\,{}^1\Delta_g?$	$v' = 0,\ K' = 6$	9431,5 „

Die Dissoziationsgrenze $H_2^* \to H + (2n)H$ bei $60538\ \mathrm{cm}^{-1}$ wird nur in den beiden Elektronentermen $3d\pi\,{}^1\Pi_b$ und $4d\delta\,{}^1\Delta_a$ überschritten. Dies steht in Übereinstimmung mit den entsprechenden aus d-Elektronen gebildeten Triplettermen, die sogar sämtlich (nach der Tabelle auf S. 107) noch

[1]) C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **44**, 165, 1933.

oberhalb der Dissoziationsgrenze diskrete Terme besitzen. Nur sind hier im Singulettsystem lediglich bei solchen *nd*-Termen Überschreitungen der Prädissoziationsgrenze beobachtet, die aus Symmetriegründen nicht in die vorhandenen Kontinua zerfallen können. Nach der oben für das Triplettsystem benutzten Numerierung sind es die Terme 7 und 8. (Für die Symmetriebedingungen bei der Prädissoziation spielt der Unterschied in der Elektronenmultiplizität keine Rolle.)

Auf eine allgemeine Stabilität der angeregten Singuletterme, die *d*-Elektronen enthalten, kann deshalb aus diesen beiden Überschreitungen der Prädissoziationsgrenze nicht geschlossen werden.

Andere Rotationsfolgen von Elektronentermen mit *d*-Elektronen brechen allerdings direkt unterhalb der Prädissoziationsgrenze ab, so der Term $3d\pi\,{}^1\Pi_a$, in dem die anderen Komponenten der Λ-Typverdopplung für den eben besprochenen Term $3d\pi\,{}^1\Pi_b$ zusammengefaßt sind. Hier ist die Symmetrie der Rotationsterme $(g)\,s$, + und $(u)\,a$, —, also Prädissoziation in ${}^1\Sigma_g^+$, erlaubt. Sein oberster Rotationsterm[1]) $3d\pi\,{}^1\Pi_a$, $v' = 3$, $K' = 4$ liegt bei 6179 cm^{-1}, der nächste, $K' = 5$, sollte nahe bei 6040 cm^{-1} auftreten, also oberhalb von 6053 cm^{-1}, aber er wurde nicht beobachtet.

Ferner ist der oberste diskrete Term $v' = 0$, $K' = 7$ von $4d\sigma\,{}^1\Sigma_g$ bei 6194,8 cm^{-1} gelegen[2]), und der nächste, $K' = 8$, bei 5870 cm^{-1} fehlt.

Ob in den genannten Fällen eine Prädissoziation auftritt, oder ob das Abbrechen der Rotationsfolgen nur aus zufälligen Gründen erfolgt, kann hoffentlich durch eingehende Nachprüfung der Aufnahmen entschieden werden. Der Vergleich mit den Spektren des HD- und des D_2-Wasserstoffs wird schließlich in allen zweifelhaft bleibenden Fällen die Entscheidung für die Deutung liefern können, so daß die Lage der Grenzen in den Termfolgen noch genauer festgelegt werden kann und dadurch die Zusammenfügung der einzelnen Termgruppen zum Gesamtsystem weiterhin verbessert wird.

[1]) Monogr. S. 106. — [2]) Monogr. S. 122.

Teil III.

Die Bindungsfestigkeiten im H_2-Molekül.

Vergleich der spektroskopischen mit den wellenmechanischen Ergebnissen.

Aus spektroskopischen Beobachtungen und der Theorie der Banden-Spektren einerseits und rein theoretischen Berechnungen andererseits wurden die Energiewerte für die Dissoziation und für die Ionisierung des H_2-Moleküls gewonnen. — Die Auswertung der Bestimmungen und Berechnungen ergibt:

1. Dissoziationsenergie $D_{0\,H_2}$:
   experimentell: a) $36100 \pm 40\ cm^{-1}$ (Extrapolation von G_v'')
   b) 36116 ± 6 „ (photochemische Zerlegung)
   theoretisch: 36104 ± 105 „ (James und Coolidge).
2. Ionisierungsenergie $J_{0\,H_2}$:
   experimentell: a) $124429 \pm 13\ cm^{-1}$ (Absorptions-Spektrum)
   b) 124424 ± 15 „ (Zerfallstellen im Triplett-System)
   theoretisch: 124420 ± 105 „ (kombiniert 1 und 3).
3. Dissoziationsenergie des H_2^+-Molekülions $D_{0\,H_2^+}$:
   experimentell: $21366 \pm 15\ cm^{-1}$ (kombiniert 1. und 2.)
   theoretisch: 21363 ± 5 „ (Sandeman).

Die Übereinstimmung der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlen ist innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen vollkommen.

Die Kenntnis des Spektrums des H_2-Moleküls ist vor allem Richardson[1]) und seinen Mitarbeitern zu verdanken. Richardson hat die Zusammenhänge der Zustände des H_2 untereinander und mit dem Molekülion H_2^+ eingehend untersucht. Erst kürzlich[2]) verglich er die Ergebnisse neuer theoretischer Berechnungen mit denen aus der Bandenanalyse und gab dadurch eine — etwas indirekte — Bestätigung der wellenmechanischen Resultate.

Einige neue experimentelle Beobachtungen über die spektroskopischen Erscheinungen beim Auftreten einfacher Vorgänge am H_2-Molekül haben die Genauigkeit der Energiewerte für die betreffenden Umsetzungen beträchtlich erhöht. Es ist deshalb angebracht, zu untersuchen, inwieweit diese Werte sich gegenseitig stützen und mit den wellenmechanischen Berechnungen übereinstimmen. Wir stellen die Einzelwerte in der Weise zusammen, daß eine unmittelbare Gegenüberstellung der rein experimentellen und der theoretischen Zahlenergebnisse erzielt wird.

[1]) O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum, Yale Univ. Press 1934. — [2]) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 503, 1935.

Die einfachsten Reaktionen, die am Wasserstoffmolekül ausgeführt werden können, sind:

1. Die Dissoziation: $H_2 \rightarrow H + H$ $(D_{0\,H_2},\ D_{e\,H_2})$,
2. die Ionisierung: $H_2 \rightarrow H_2^+ + e$ $(J_{0\,H_2},\ J_{e\,H_2})$.

Damit sind die weiteren verknüpft:

3. Die photochemische Zerlegung: $H_2 \rightarrow H + (2n\text{-})H$ $(D)^*_{0\,H_2},\ D^*_{e\,H_2})$,
4. die Dissoziation in Ionen: $H_2^+ \rightarrow H + H^+$ $(D_{0\,H_2^+},\ D_{e\,H_2^+})$.

Sie werden ergänzt durch die Vorgänge im Atom, deren Energiebeträge aus dem H-Atomspektrum sehr genau bekannt sind:

5. Die Anregung: $(1n\text{-})H \rightarrow (2n\text{-})H$ $(3/4\ R_H)$,
6. die Ionisierung: $(1n\text{-})H \rightarrow H^+ + e$ (R_H).

Zu jedem Vorgang ist rechts eine einfache Bezeichnungsweise angegeben, die im folgenden gebraucht wird. Dabei beziehen sich die Werte mit dem

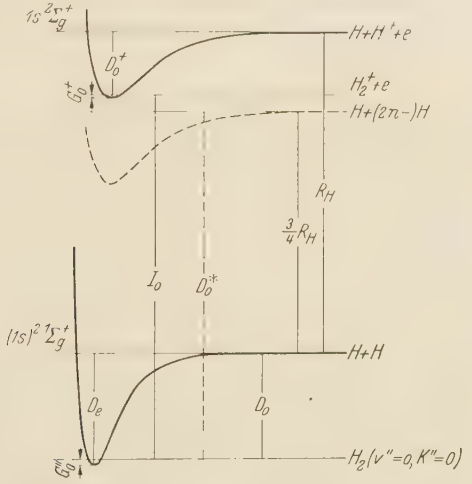

Fig. 1. Beziehungen der Dissoziationsenergien in H_2 und H_2^+ zu den Ionisationsenergien des H_2-Moleküls und des H-Atoms.

Index 0 ($D_{0\,H_2}$ usw.) auf die tiefsten Terme der betreffenden Zustände, die in den Spektren auftreten; gemäß der Schwingungsformel $G_v = \omega\,(v + \frac{1}{2}) - \omega x\,(v + \frac{1}{2})^2 + \cdots$ ist es der Term $v = 0$ und nach der Rotationsformel $F_K = B_0 \cdot K\,(K+1) - D_0 \cdot K^2\,(K+1)^2 + \cdots$ auch der Term mit $K = 0$. Die Werte mit dem Index e (z. B. $D_{e\,H_2}$) bezeichnen dagegen die Vorgänge bezogen auf das Minimum der Potentialkurve bei festgehaltenen Kernen.

Die Differenz beider Größen ist jeweils die Nullpunktsenergie G_0, so daß also gilt:

$$D_{0\,H_2} = D_{e\,H_2} - G_0''; \quad D_{0\,H_2^+} = D_{e\,H_2^+} - G_{0\,H_2^+};$$
$$J_{0\,H_2} = J_{e\,H_2} - G_0'' + G_{0\,H_2^+}; \quad D^*_{0\,H_2} = D^*_{e\,H_2} - G_0''.$$

In der Fig. 1 sind diese Beziehungen erkennbar. Außerdem sind die bekannten Formeln abzulesen:

$$D^*_{0\,H_2} = D_{0\,H_2} + 3/4\ R_H \text{ (oder } D^*_{e\,H_2} = D_{e\,H_2} + 3/4\ R_H);$$
$$J_{0\,H_2} + D_{0\,H_2^+} = D_{0\,H_2} + R_H \text{ (oder } J_{e\,H_2} + D_{e\,H_2^+} = D_{e\,H_2} + R_H).$$

Um eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen, geben wir alle Werte in cm^{-1} an, wie die spektroskopischen Messungen erfolgten.

1. Die *Dissoziationsenergie des Grundzustandes* $D_{0\,H_2}$ wurde durch Extrapolation[1]) der Schwingungsserie $v'' = 0$ bis 14 berechnet:

$$D_{0\,H_2} = 36100 \pm 40\ cm^{-1}.$$

Diese Konstante wurde aber auf indirektem Wege noch genauer bestimmt, da die langwellige Grenze der photochemischen Zerlegung im *para*-H_2 sehr präzis vermessen[2]) werden kann:

$$D^*_{0\,H_2} = 118376 \pm 6\ cm^{-1},$$

durch Subtraktion der Anregung $^3/_4\ R_H$ des H-Atoms ergibt sich

$$D_{0\,H_2} = 118376 - 82260\ cm^{-1},$$
$$\text{experm. } D_{0\,H_2} = 36116 \pm 6\ cm^{-1}.$$

Diesen Wert halten wir für den genauesten, der bisher experimentell gewonnen wurde. Die früheren Ergebnisse sind in den zitierten Arbeiten besprochen.

Dieses Resultat kann unmittelbar mit rein theoretischen Ableitungen verglichen werden. Von James und Coolidge[3]) wurde eine wellenmechanische Berechnung für $D_{0\,H_2}$ durchgeführt mit dem Ergebnis:

$$D_{0\,H_2} = 4{,}454 \pm 0{,}013\ \text{Volt},$$
$$\text{theoretisch: } D_{0\,H_2} = 36104 \pm 105\ cm^{-1}.$$

Innerhalb der Genauigkeit der theoretischen Berechnung ist also eine völlige Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert vorhanden. Die einzelnen in der theoretischen Rechnung vorgenommenen Vernachlässigungen von Gliedern höherer Ordnung kompensieren sich sogar recht gut,

[1]) H. Beutler, ZS. f. physik. Chem. (B) **27**, 287, 1934. — [2]) H. Beutler, ebenda **29**, 315, 1935. — [3]) H. M. James u. A. S. Coolidge, Journ. chem. Phys. **1**, 825, 1933; **3**, 129, 1935.

denn die Abweichung vom experimentellen Wert ist viel geringer als die angegebene Fehlergrenze.

Die Nullpunktsenergie im Grundzustand des H_2 wurde von Jeppesen[1]) aus der Analyse ultravioletter Banden bestimmt:

$$G_0'' = 2176{,}1 \text{ cm}^{-1}.$$

Sandeman[2]) hat die Messungen von Jeppesen neu berechnet. Aus seinen Konstanten erhalten wir:

$$G_0'' = 2174{,}24 \text{ cm}^{-1}.$$

Wir vermuten, daß dem Wert von Sandeman der Vorzug zu geben ist. Für die geradzahlige Numerierung der Rotationsquantenzahlen ist noch eine Korrektur von $-0{,}382$ cm^{-1} anzubringen, so daß wir erhalten:

$$G_0'' = 2173{,}86 \text{ cm}^{-1}.$$

2. Die *Ionisierungsenergie* des H_2 konnte experimentell noch nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die Dissoziationsenergie gemessen werden. Die theoretische Berechnung benutzt den Umweg über das H_2^+-Ion, von dem spektroskopisch noch keine Beobachtungen vorliegen. Wir ziehen deshalb den Vergleich mit der Theorie erst später bei der Behandlung des H_2^+-Ions.

Aus dem Auftreten einer Diffusität im Absorptionsspektrum[3]) wurde die Ionisierungsenergie unter der Annahme abgeleitet, daß eine Autoionisierung mit ihren besonderen Auswahlregeln vorliegt. Es wurde erhalten:

$$\text{experimentell (1): } J_{0\,H_2} = 124\,429 \pm 13 \text{ cm}^{-1}.$$

Neben dieser Festlegung der Lage des tiefsten Zustandes des H_2^+ über jenem des H_2 im Singulettsystem ist es gelungen[4]), im Triplettsystem den energetischen Abstand des H_2^+ von der Grenze der photochemischen Zerlegung, also $J_{0\,H_2} - D^*_{0\,H_2}$, zu bestimmen.

a) Aus der Extrapolation der Terme $3p\,^3\Pi_u$, $4p\,^3\Pi_u$ und $5p\,^3\Pi_u$ und dem Auftreten der Prädissoziation in der Rotationsfolge des Zustandes $3p\,^3\Pi_b$, $v' = 3$ bei der Überschreitung der Grenze $D^*_{0\,H_2}$ wurde die Einschränkung abgeleitet:

$$J_{0\,H_2} - D^*_{0\,H_2} = 5861{,}5 \text{ bis } 6060{,}6 \text{ cm}^{-1} \ (\pm 2 \text{ cm}^{-1}).$$

[1]) C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **44**, 165, 1933. — [2]) I. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **55**, 72, 1935. — [3]) H. Beutler u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **100**, 80, 1935. — [4]) H. Beutler u. H.-O. Jünger, ebenda **101**, 285, 1936.

b) Aus der Extrapolation der Terme $3d\,^3\Sigma_g$, $4d\,^3\Sigma_g$, $3d\,^3\Pi_g$, $4d\,^3\Pi_g$ und $3d\,^3\Delta_g$, $4d\,^3\Delta_g$ auf H_2^+ nach Richardson[1]) und dem Auftreten einer neuen Prädissoziationsstelle[2]) in $3s\,^3\Sigma_g$ oberhalb von $v' = 3$, $K' = 1$ fanden wir die davon ganz unabhängige Einschränkung:

$$J_{0\,H_2} - D^*_{0\,H_2} = 6043 \text{ bis } 6148\ \text{cm}^{-1}\ (\pm 10\ \text{cm}^{-1}).$$

c) Aus einer Autoionisierung in $4\,^3\Delta_a$ oberhalb von $v' = 3$, $K' = 1$ und der erwähnten Dissoziationsstelle in $3s\,^3\Sigma_g$ erhielten wir den von der Serienextrapolation (siehe b) unabhängigen Bereich:

$$J_{0\,H_2} - D^*_{0\,H_2} = 6018 \text{ bis } 6306\ \text{cm}^{-1}\ (\pm 1\ \text{cm}^{-1}).$$

Wenn wir diese Einschränkungen, die sich gegenseitig stützen, zusammenfassen, so erhalten wir unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen:

$$\begin{aligned} J_{0\,H_2} - D^*_{0\,H_2} &= 6036 \text{ bis } 6060\ \text{cm}^{-1}\ (\pm 2\ \text{cm}^{-1}) \\ &= 6048 \pm 14\ \text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Zum Ionisierungswert $J_{0\,H_2}$ gelangen wir durch Addition des sehr genau gemessenen Betrages für $D^*_{0\,H_2}$ ($= 118376 \pm 6\ \text{cm}^{-1}$):

$$\begin{aligned} J_{0\,H_2} &= 124412 \text{ bis } 124436\ \text{cm}^{-1}, \\ \text{experimentell (2): } J_{0\,H_2} &= 124424 \pm 15\ \text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Dieser Wert ist vollständig unabhängig von der Bestimmung der Ionisierungsenergie im Singulettsystem. Da die Einzelheiten hier nicht so gut gestützt sind, betrachten wir ihn lediglich als Bestätigung und legen dem direkt gemessenen Wert $124429 \pm 13\ \text{cm}^{-1}$ das größere Gewicht bei.

3. Die *Dissoziationsenergie des Molekülions* $D_{0\,H_2^+}$ kann aus den vorliegenden experimentellen Daten folgendermaßen berechnet werden:

$$\begin{aligned} D_{0\,H_2^+} &= R_H + D_{0\,H_2} - J_{0\,H_2} \\ &= 109679 + 36116\ (\pm 6) - 124429\ (\pm 13), \\ \text{experimentell: } D_{0\,H_2^+} &= 21366 \pm 15\ \text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Da in diesen Wert — außer der allgemeinen Theorie der Spektren — lediglich beobachtete Größen eingehen, können wir ihn als experimentellen Wert bezeichnen.

Die theoretische Berechnung durch Auflösen der Schrödinger-Gleichung ist für H_2^+ mit vorzüglicher Genauigkeit ausgeführt worden, besonders von

[1]) O. W. Richardson, Monogr. S. 243. — [2]) H. Beutler u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **101**, 285, 1936.

Hylleraas[1]), Jaffé[2]) und Sandeman[3]). Von experimentellen Größen wird lediglich der Betrag für die Rydberg-Konstante R_H benutzt.

Aus der Formel von Hylleraas

$$E_{H_2^+}(v) = -1{,}20527 + 0{,}0206\,(v+\tfrac{1}{2}) - 0{,}00051\,(v+\tfrac{1}{2})^2$$

für die Gesamtenergie in R_H-Einheiten ist durch Umformen zu erhalten:

$$D_{e\,H_2^+} = 22514\ \text{cm}^{-1};\quad D_{0\,H_2^+} = 21398 \pm 33\ \text{cm}^{-1};$$

unser Betrag $D_{0\,H_2^+} = 21366\ \text{cm}^{-1}$ liegt also dicht an der unteren Fehlergrenze von Hylleraas, zeigt (infolge $\pm 15\ \text{cm}^{-1}$) noch genügende Übereinstimmung.

Die Auswertung der Formel von Sandeman liefert etwas abweichende Werte (besonders für $G_{0\,H_2^+}$), da er seine Berechnung bis zu höheren Näherungen durchgeführt hat als Hylleraas. Wir erhalten:

$$D_{e\,H_2^+} = 22506\ \text{cm}^{-1},$$
$$\text{theoretisch: } D_{0\,H_2^+} = 21363\ \text{cm}^{-1}.$$

Die Fehlergrenze dieser Werte gibt Sandeman nicht an; vermutlich ist $D_{e\,H_2^+}$ nur auf $\pm 1\ \text{cm}^{-1}$, $D_{0\,H_2^+}$ nur auf $\pm 5\ \text{cm}^{-1}$ ungenau. Wir stellen die Werte aus den Bestimmungen zusammen:

$$\text{theoretisch: } D_{0\,H_2^+} = 21363 \pm 5\ \text{cm}^{-1},$$
$$\text{experimentell: } D_{0\,H_2^+} = 21366 \pm 15\ \text{cm}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Leider ist hier — im Gegensatz zu den Werten bei $D_{0\,H_2}$ — die Genauigkeit der Theorie von den Experimenten noch nicht erreicht, weil direkte Beobachtungen[4]) an einem H_2^+-Spektrum völlig fehlen.

4. Wir können nun die besprochenen Werte so kombinieren, daß wir die experimentellen Werte für $J_{0\,H_2}$ nachprüfen.

Rein theoretisch erhalten wir:

$$J_{0\,H_2} = R_H + D_{0\,H_2} - D_{0\,H_2^+} = 109679 + 36104\ (\pm 105) - 21363\ (\pm 5),$$
$$\text{theoretisch: } J_{0\,H_2} = 124420 + 105\ \text{cm}^{-1}.$$

Zur Erreichung einer größeren Genauigkeit setzen wir in diesen Kreisprozeß statt des theoretischen den photochemischen Wert für $D_{0\,H_2}$ ein und erhalten:

$$J_{0\,H_2} = 109679 + 36116\ (\pm 6) - 21363\ (\pm 5)\ \text{cm}^{-1},$$

---

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931. — [2]) G. Jaffé, ebenda **87**, 535, 1934. — [3]) I. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **55**, 72, 1935. — [4]) O. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 503, 1935.

also kombiniert, theoretisch und experimentell:

$$J_{0\,H_2} = 124432 \pm 8 \text{ cm}^{-1}.$$

Wenn wir für einen Wert der Ionisierung unsere experimentellen Bestimmungen im Singulett- und im Triplettsystem kombinieren, erhalten wir

$$\text{experimentell (3) } J_{0\,H_2} = 124427 \pm 10 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert ist völlig unabhängig von den beiden vorigen. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit vollkommen.

Die Richtigkeit der wellenmechanischen Berechnungen von Hylleraas und von Sandeman am H_2^+ und von James und Coolidge am Grundzustand des H_2 ist durch diese experimentellen Beobachtungen bewiesen worden.

Lebenslauf

Am 25. September 1905 wurde ich, Hans-Otto Jünger, als Sohn des Apothekenbesitzers Dr. Ernst Jünger und seiner Ehefrau Lilly, geb. Lampl, in Hannover geboren. Mein Abiturium bestand ich Ostern 1923 an der Oberrealschule in Altenburg (Thür.). Ich studierte zunächst Astronomie, Mathematik und Philosophie, ein Semester in Leipzig und ein Semester in München. Dann Maschinenbau, zwei Semester an der Technischen Hochschule in München und zwei Semester an der Technischen Hochschule in Charlottenburg. Später Physik, Chemie und Mathematik, drei Semester in Leipzig und elf Semester in Berlin. Die letzten vier Semester war ich mit Experimenten für die vorliegende Dissertation im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin beschäftigt.

Herrn Prof. Bodenstein bin ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und das stete Wohlwollen zu größtem Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. Beutler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung und Förderung bei der Durchführung.

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig
Printed in Germany